АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXII

ВЫПУСК 2 ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Н. А. Бах и В. В. Сараева

Среди реакций, протекающих под действием ионизирующих излучений в органических веществах, окислительные процессы, имеющие место при облучении разнообразных систем в присутствии воздуха, привлекают особое внимание благодаря своему широкому распространению, возможным практическим применениям и большому значению в радиобиологических явлениях.

Эти процессы можно разделить на две группы, отличные по характеру реакций: радиационное окисление индивидуальных соединений за счет молекулярного кислорода в условиях, когда энергия излучения непосредственно поглощается окисляющимися молекулами, приходящими в реакционноспособное состояние в результате ионизации, возбуждения и распада на радикалы, и радиационное окисление веществ в растворах, возможное и без участия молекулярного кислорода при соответствующем растворителе. В этом случае энергия в основном поглощается растворителем, и окисление происходит в результате взаимодействия продуктов радиолиза растворителя с растворенным веществом. В последней группе наибольшее значение имеют реакции в водных растворах, благодаря возникновению в них сильного окислителя — радикала OH, а в присутствии молекулярного кислорода — радикала HO_2, также обладающего окислительными свойствами.

В настоящей статье рассматриваются главным образом процессы первой группы. Задачи, стоящие при их исследовании, включают выяснение природы и выхода образующихся продуктов реакций в зависимости от параметров, характеризующих излучение (плотность ионизации), облучаемые вещества (строение молекул, агрегатное состояние) и условия облучения (мощность дозы, температура и др.). Статья основывается на результатах экспериментальных исследований, выполненных за последние годы научными коллективами лабораторий радиационной химии Института физической химии АН СССР и Московского государственного университета.

Остановимся сначала на радиационном окислении углеводородов, по которому имеется уже в настоящее время довольно много данных.

В опубликованных нами работах было впервые показано [1,2], что под действием ионизирующих излучений в жидких углеводородах, насыщенных кислородом, образуются уже при комнатной и более низких температурах различные продукты окисления: перекиси, карбонильные соединения, спирты, кислоты и др. Дальнейшее развитие исследований [3—5] позволило уточнить и расширить эти сведения.

В опытах использовалось рентгеновское излучение, электронные потоки и излучение ядерного реактора. Экспериментальная техника при облучении и применявшиеся аналитические методы описаны в указанных статьях.

Полученные результаты показывают, что выходы продуктов окисления, отнесенные к поглощенной энергии излучения, зависят от строения углеводородов: наибольшие суммарные выходы наблюдаются в нормальных алифатических углеводородах, наименьшие — в бензоле.

Для примера на рис. 1 приведены данные по образованию соединений с определенными функциональными группами, полученные в случае *н*-гептана.

Характерной особенностью радиационного окисления является одновременное образование всех продуктов с самого начала действия излучения уже при комнатной температуре, и их накопление прямо пропорционально поглощенной энергии в определенной области доз, как это видно из рис. 1 для *н*-гептана. Совершенно такая же зависимость имеет место и для всех других исследованных углеводородов (изооктан, циклогексан, бензол и др.). Это означает, что обнаруженные устойчивые продукты окисления образуются в первичных процессах независимо друг от друга, а не путем взаимных превращений. Только при более высоких дозах наблюдается в некоторых случаях нарушение линейности, указывающее на возникновение вторичных процессов, как окисление карбонильных соединений в кислоты, распад перекисей и т. п. Поскольку продукты

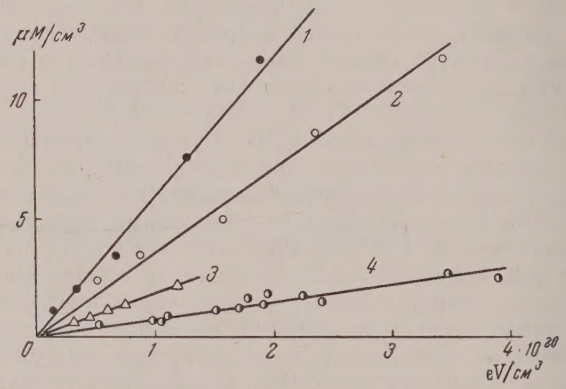


Рис. 1. Продукты радиационного окисления *н*-гептана: *1* — карбонильные соединения, $G=3{,}8$; *2* — спирты, $G = 2{,}1$; *3*—перекиси, $G = 1{,}1$; *4* — кислоты, $G = 0{,}5$

радиационного окисления, как можно было ожидать, в основном те же, что и в случае фотохимического или жидкофазного некаталитического окисления, естественно, возникает вопрос: существует ли в этом случае определенная специфичность действия ионизирующих излучений, и в чем она заключается? Для того чтобы на него ответить, необходимо сравнить характер окислительных процессов при этих различных видах воздействия.

Если принять, как и в случае фотохимического [6] и термического [7] окисления углеводородов, что при радиационном процессе первичным химическим актом является присоединение молекул кислорода к свободным радикалам, то одновременное появление гидроперекисей, перекисей, карбонильных соединений, спиртов и кислот должно быть следствием параллельных путей превращения первичных перекисных радикалов одного типа или одновременного возникновения перекисных радикалов различного типа.

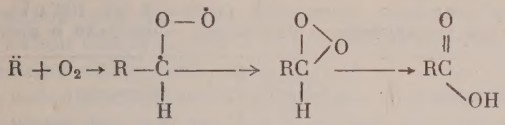
Общая схема таких реакций, в которой монорадикалам $\dot{R}$ соответствует строение $R'R''R'''\dot{C}$, причем R', R'' и R''' обозначают алкильные радикалы или атомы водорода, а бирадикалам $\ddot{R}$ — алкилиденовое строение $R\ddot{C}H$, может быть представлена следующим образом:

$$\dot{R} + O_2 \rightarrow R\dot{O}_2; \qquad (1)$$

$$R\dot{O}_2 + RH \rightarrow ROOH + \dot{R}; \qquad (2)$$

$$R' - \underset{\underset{O-\dot{O}}{|}}{\overset{R''}{C}} - R''' \rightarrow R' - \underset{\underset{O-OR'''}{|}}{\dot{C}} - R'' \rightarrow R' - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R'' + \dot{O}R'''; \qquad (3)$$

$$R\dot{O}_2 + R' \rightarrow ROOR'; \qquad (4)$$



(5)

К сожалению, нет прямых экспериментальных данных, характеризующих для одних и тех же систем природу и выходы продуктов фотохимического и радиационного окисления. Можно тем не менее привлечь к рассмотрению существующий материал по фотоокислению, пользуясь тем установленным для чистых углеводородов обстоятельством, что результаты фотолиза в газовой фазе сопоставимы с результатами радиолиза в жидкой фазе [8].

Н. В. Фок и А. Б. Налбандян показали, что при сенсибилизированном ртутью фотохимическом окислении пропана, а также метана и этана [6], при комнатной температуре появляется только гидроперекись, однако и для нее развитие цепей настолько ограничено (2—3 звена в случае пропана при 20° С), что ее образование определяется в основном прямым использованием поглощенной энергии света. Требующая хотя и небольшой, но все же заметной энергии активации реакция (2), необходимая для цепного процесса, начинает приобретать значение в углеводородах только при температурах, приближающихся к 100° С. На это же указывают и результаты К. И. Иванова с сотрудниками [9] по образованию гидроперекисей в жидких углеводородах под действием ультрафиолетового света.

Что же касается карбонильных соединений, то они появляются только при температуре выше комнатной, так как изомеризация перекисного радикала согласно реакции (3) требует заметной энергии активации, в особенности для образования кетона [10]. Действительно, ацетальдегид, образующийся в пропане по реакции

$$CH_3-\underset{\underset{O-\dot{O}}{|}}{CH}-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O-OCH_3}{|}}{\dot{C}}-H \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + \dot{O}CH_3, \qquad (6)$$

обнаруживается, по данным [6], уже начиная с ~50° С, в то время как ацетон, для которого требуется изомеризация по схеме

$$CH_3-\underset{\underset{O-\dot{O}}{|}}{CH}-CH_3 \rightarrow CH_3 \rightarrow \underset{\underset{O-OH}{|}}{\dot{C}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{\dot{C}}-CH_3 + \dot{O}H, \qquad (7)$$

появляется только выше 200° С. В отличие от этого, при радиационном окислении все карбонильные соединения образуются при комнатной и даже более низкой температуре. Изомеризация с образованием кетона, несмотря на ее затрудненность, легко происходит в этом случае при комнатной температуре, как видно из резкого преобладания метилбутилкетона среди карбонильных соединений, появляющихся при радиационном окислении *н*-гептана (табл. 1).

Не менее существенно отличается от радиационного окисления по ходу накопления продуктов окисления и их количественного соотношения жидкофазное некаталитическое окисление углеводородов, которое становится возможным при температурах от 60 до 140° С в зависимости от строения углеводорода. На основании многочисленных опытов можно считать установленным [11], что в этом процессе первичными продуктами окисления являются гидроперекиси, образующиеся по цепному механизму согласно реакциям (1) и (2) и превращающиеся затем в стабильные продукты — карбонильные соединения и спирты. Специальное кинетическое исследование позволило установить в случае *н*-декана [12], что

Таблица 1

Выход карбонильных соединений (молекул на 100 eV), образующихся при радиационном окислении *н*-гептана и изооктана

н-Гептан	Выход молекул на 100 eV	Изооктан	Выход молекул на 100 eV
Метилбутилкетон	2,70	Этилизобутилкетон	0,60
Капроновый альдегид	0,15	Метилизобутилкетон	0,02
Валериановый альдегид	0,28	Диэтилкетон	0,06
Масляный альдегид	0,28	Метилэтилкетон	0,04
Ацетон	0,22	Ацетон	0,14
Формальдегид	0,19		
Сумма	3,82	Сумма	0,86

спирты образуются непосредственно из перекисей, кетоны частично из перекисей, частично путем окисления спиртов, а кислоты не из перекисей, а только путем окисления кетона. Таким образом весь процесс окисления возможен только благодаря протеканию реакции $R\dot{O}_2 + RH \rightarrow ROOH + \dot{R}$ с достаточной скоростью, что, очевидно, обеспечивается повышением температуры. При комнатной температуре эта реакция является лимитирующей для «холодных» радикалов.

Из приведенного сопоставления можно заключить, что радиационное окисление возможно при комнатной температуре только потому, что первичные радикалы $\dot{R}$, появляющиеся в результате действия ионизирующего излучения, обладают в момент своего возникновения значительным избытком энергии, который сохраняется в радикалах $R\dot{O}_2$, образующихся из них по реакции (1). Это позволяет последним осуществлять реакции, требующие заметной энергии активации [реакции (2) и (3)], но не обеспечивает развития цепей, так как радикалы $\dot{R}$, появляющиеся в реакциях типа (2), уже не дают радикалов $R\dot{O}_2$, обладающих достаточным избытком энергии. Радикал $R\dot{O}_2$, не способный реализовать реакции, требующие энергии активации, может присоединять радикалы $\dot{R}$ и образовывать диалкилперекиси согласно реакции (4). Этот процесс очень типичен для радиационного окисления и не наблюдается при фотоокислении, протекающем при повышенной температуре в условиях, обеспечивающих возможность реакции (2).

Для объяснения механизма наблюдающегося первичного образования кислот можно привлечь реакцию (5), которая находится в соответствии с известными свойствами циклических алкилиденовых перекисей и их изомеризации в кислоты [13]. Необходимая для процесса изомеризации энергия активации и здесь, очевидно, достаточно легко обеспечивается.

Если появление радикалов с достаточным избытком энергии специфично для ионизирующих излучений, то оно должно быть связано с экзотермическими реакциями, в которых участвуют ионы. Такими реакциями могут быть реакции нейтрализации зарядов или реакции между ионами и молекулами.

Как показали В. Л. Тальрозе и Е. П. Франкевич [14] на большом числе примеров, используя масс-спектрометрические методы, при электронной бомбардировке могут появляться возбужденные радикалы за счет реакций типа:

$$M^+ + RH \rightarrow MH^+ + \dot{R}^*; \quad (8)$$

$$M^+ + R'R'' \rightarrow (MR')^+ + (\dot{R}'')^*. \quad (9)$$

Эффективность таких процессов должна быть особенно велика в жидкой фазе.

Так как молекулярный кислород является очень активным акцептором свободных радикалов, можно ожидать, что строение углеродного скелета первичных радикалов сохраняется в перекисных радикалах и, в соответствии с дальнейшими превращениями, в конечных продуктах. Таким образом строение последних должно отражать характер первичных актов радиолиза, если процессы окисления протекают не по цепному механизму.

Для использования в этом отношении экспериментальных данных, очевидно, необходимо иметь сведения не только об общем числе возникающих функциональных групп, но и о природе и строении образующихся индивидуальных соединений.

С этой целью в нашей лаборатории были разделены хроматографически и идентифицированы карбонильные соединения и кислоты, образующиеся при радиационном окислении *н*-гептана и изооктана [4]. Было установлено, что шести пикам, появляющимся в хроматограмме *н*-гептана, соответствуют четыре альдегида и два метилкетона, а пяти пикам изооктана — только кетоны, из которых три являются метилкетонами. В табл. 1 приведены выходы идентифицированных индивидуальных соединений. Мы видим, что хотя число различных карбонильных соединений значительно, 70% всего количества представлено в *н*-гептане одним метилбутилкетоном, а в изооктане одним этилизобутилкетоном, т. е. окисление имеет резко направленный характер.

В этом отношении радиационное окисление существенно отличается от жидкофазного некаталитического, в котором, как было показано для *н*-декана [15], при температуре 145° С образуются с одинаковой вероятностью кетоны, соответствующие разрыву углеродной цепочки у любого атома углерода.

Распределение карбонильных соединений радиационного окисления *н*-гептана и изооктана по числу атомов углерода, следующее из табл. 1, было сопоставлено с распределением первичных радикалов согласно масс-спектрометрическим данным [16]. При подсчете было принято, что в образовании перекисных радикалов $C_nH_m\dot{O}_2$ участвуют алкильные и алкеновые радикалы, возникающие при ионизационном распаде *н*-гептана как за счет нейтрализации радикальных ионов $C_nH_m^+$, так и одновременно с радикальными ионами $C_{7-n}H_p^+$; в случае изооктана — соответственно $C_nH_m^+$ и $C_{8-n}H_p^+$. Как видно из табл. 2, первичные радикалы, определяющие развитие процессов радиационного окисления в жидкой фазе, совершенно не соответствуют тем, которые появляются в разреженных газах при электронном ударе.

Приведенные данные можно интерпретировать, используя схему взаимодействий, предложенную в работе [14]. Действительно, если реакции (8) и (9) легко осуществляются в жидкой фазе, разнообразие структур первичных ионов должно очень быстро исчезать, и ведущие первичные ради-

Таблица 2

Сопоставление состава первичных радикалов по масс-спектрометрическим данным с составом карбонильных соединений

Число атомов С в радикале	*н*-Гептан		Изооктан	
	Ионизационный распад, %	Карбональные соединения, %	Ионизационный распад, %	Карбональные соединения, %
C_8	0	0	0	0
C_7	0	0	1,5	70
C_6	0,2	75	4,5	2,3
C_5	17,5	7	12,1	6,9
C_4	32,4	7	63,8	4,5
C_3	32,4	6	12,1	16,3
C_2	17,5	0	4,5	0
C_1	0,2	5	1,5	0

калы должны быть ограниченного числа типов, возможно, одного или двух, в соответствии с переходом атома водорода или метильного радикала от молекулы к иону. Именно при появлении в облучаемом *н*-гептане и изооктане возбужденных радикалов $\dot{C}_6H_{13}$ и $\dot{C}_7H_{15}$ и можно ожидать наблюдаемого набора продуктов [4].

Эффективность воздействия ионизирующих излучений на химические системы видна из того, что удается вызвать облучением при комнатной температуре окисление не только алифатических углеводородов, термическое окисление которых начинается уже при 100—130° С, но и такого труднооокисляемого углеводорода, как бензол. При радиационном окислении жидкого бензола молекулярным кислородом образуются с одинаковым выходом фенол и альдегид, что указывает на доступность разрыва кольца. Кроме того, появляются продукты конденсации, водород, ацетилен, окись углерода, углекислый газ и др. [2, 3].

Суммируя рассмотренные данные по радиационному окислению углеводородов, можно сказать, что специфика ионизирующего излучения заключается в способности вызывать реакции окисления в условиях, когда цепные процессы не развиваются. В таких реакциях выход продуктов непосредственно связан с затратой энергии излучения.

Можно, однако, реализовать при радиационном окислении углеводородов разветвленные цепные процессы, характеризующиеся высоким выходом продуктов по отношению к поглощенной энергии, если повысить температуру, как это было сделано для парафина [17] и *н*-цетана [18, 19], и тем самым облегчить реакцию (2).

Образование радикалов $R\dot{O}_2$ при действии ионизирующих излучений является совершенно общим свойством всех органических соединений в присутствии кислорода. Развитие в дальнейшем цепной реакции образования гидроперекисей и других продуктов возможно и при комнатной температуре, если молекулы облучаемого вещества содержат достаточно подвижный водород, для обеспечения повторяемости реакций (1) и (2).

Так, например, этиловый спирт, обладающий подвижным водородом в группе — CH_2OH, дает продукты окисления с значительно бо́льшим выходом, соответствующим участию в реакциях 12—15 молекул спирта на 100 eV поглощенной энергии, чем углеводороды [20].

Еще более резко выражено влияние подвижности водорода в группе —CH_2OH в бензиловом спирте, в котором выход перекисей достигает ~50 молекул / 100 eV [21].

Характерный пример развития цепного механизма при жидкофазном радиационном окислении реакционноспособной молекулы представляет ацетон, в котором начальный выход альдегидов (формальдегид и ацетальдегид) равен, как показано В. В. Сараевой и Б. И. Руденко, ~80 молекул/100eV [22]. Интересно, что такой же высокий выход (~50 молекул/100eV) наблюдается при фотоокислении ацетона в парах при том же соотношении с кислородом [23], в то время как фотоокисление в жидкой фазе идет с выходом $\sim 10^{-4}$ молекул/100 eV [24]. Это еще раз подтверждает, что радикалы, возникающие при радиолизе, обладают большей энергией, чем в случае фотолиза, и способны преодолевать эффект «клетки».

Имеющиеся в литературе очень немногочисленные данные по влиянию плотности ионизации на радиационно-химические процессы в органических веществах касаются только эвакуированных систем [25—27]. На примере радиолиза бензола и циклогексана в присутствии и в отсутствие молекулярного кислорода в нашей лаборатории было проведено сравнение действия излучения котла (быстрые нейтроны и γ-лучи), в котором существенную роль играют протоны отдачи, с действием легкого излучения (рентгеновские и γ-лучи, потоки электронов) [3]. Оно показало, что влияние плотности ионизации сказывается только в некоторых реакциях.

Так, например, выход продуктов конденсации в отсутствие кислорода существенно выше при действии излучения котла, чем при действии лег-

кого излучения ($G = 2{,}1$ и $G = 0{,}75$ в случае бензола, $G = 5{,}7$ и $G = 1{,}7$ в случае циклогексана). Точно так же резко повышается выход водорода в бензоле в присутствии кислорода при переходе от легкого излучения ($G = 0{,}036$) к излучению котла ($G = 0{,}32$), в то время как выход фенола и альдегида ($G \sim 0{,}5$) не меняется. Влияния плотности ионизации на выход можно, очевидно, ожидать в тех случаях, когда соответственные продукты образуются в результате взаимодействия между двумя радикалами, а не между радикалом и молекулой.

Влияние интенсивности излучения на выход продуктов радиационного окисления еще очень мало изучено. Как видно из рис. 2, представляющего образование альдегидов при жидкофазном радиационном окислении ацетона, кривые, характеризующие накопление продукта при различной мощности дозы, могут совпадать в начальной области доз и затем

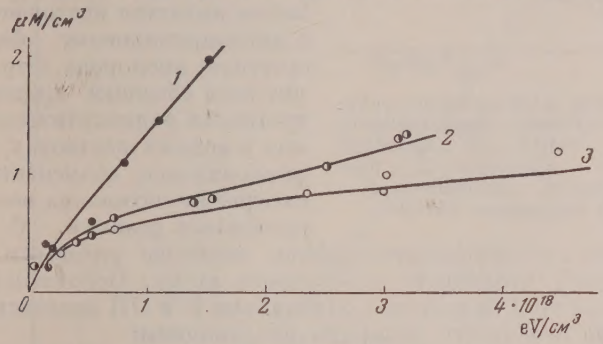


Рис. 2. Влияние мощности дозы на образование альдегидов при радиационном окислении ацетона:
1 — $3 \cdot 10^{13}$ eV/*см*³ *сек*; *2* — $1 \cdot 10^{14}$ eV/*см*³ *сек*;
3—$2 \cdot 10^{16}$ eV/*см*³ *сек*

расходиться. Это показывает, что выход реакции образования рассматриваемого продукта не зависит от мощности дозы, а выход вторичных реакций, приводящих к его превращению, наоборот, резко от нее зависит. Знание связи между радиационным выходом реакции и мощностью дозы имеет большое значение для установления механизма процессов радиационного окисления; при одновременном образовании различных продуктов необходимо располагать данными, полученными для каждого из них в отдельности.

В изложенных выше соображениях существенную роль играет низкая реакционная способность перекисных радикалов в процессах отрыва атома водорода от молекулы углеводорода. Значения энергии активации, полученные различными авторами для этой реакции, приведены в статье [11]. Для ряда ненасыщенных углеводородов энергия активации лежит в пределах 5—7 *ккал/моль*, для алканов (декан) она равна 12—14 *ккал/моль*.

Затрудненность этого процесса, даже в случае достаточно подвижного атома водорода у вторичного углерода, может быть наглядно проиллюстрирована некоторыми новыми полученными у нас экспериментальными результатами. Хотя эти данные непосредственно касаются гидроперекисного радикала, выводы, которые делаются об его поведении в реакции

$$HO_2 + RH \rightarrow HOOH + \dot{R}, \qquad (10)$$

можно с достаточным основанием отнести и к алкил-перекисным радикалам.

Н. С. Колосовой [28] недавно исследовано окисление под действием рентгеновского излучения диизопропилового эфира в водных растворах, насыщенных кислородом, азотом или водородом. Концентрация раствора ($0{,}02M$) была достаточно низка для того, чтобы можно было считать, что реакции протекают только за счет радикалов H и OH.

В растворах, насыщенных водородом, обнаруживается после облучения только ацетон, при насыщении азотом — ацетон и спирт, при насыщении кислородом — ацетон, спирт и перекись водорода. Ни кислот, ни альдегидов в исследованной области доз не было найдено, так что мы, очевидно, имеем дело с довольно простой системой реакций. Оказывается, что, как это показано на рис. 3, начальный выход ацетона одинаков при насыщении азотом и водородом ($G=3$) и в два раза меньше ($G = 1{,}4$) при насыщении кислородом. Мы встречаемся здесь с парадоксальным эффектом снижения выхода продукта окисления, каким является ацетон по отношению к диизопропиловому эфиру, в присутствии кислорода. Это противоречит всем обычным представлениям о процессах радиолитического окисления в водных растворах, но находит рациональное объяснение при рассмотрении механизма возможных радикальных реакций.

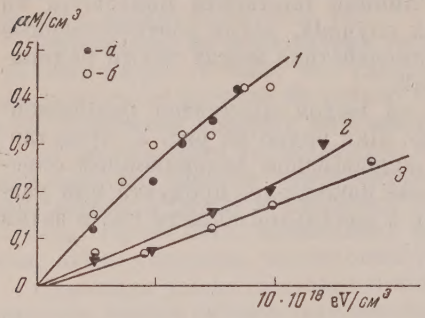


Рис. 3. Продукты радиационного окисления диизопропилового эфира в водных растворах: *1* — ацетон при насыщении *а* — азотом и *б* — водородом; *2* — ацетон при насыщении кислородом; *3* — спирт при насыщении азотом

В молекуле диизопропилового эфира наиболее уязвимым местом является водород у вторичного углеродного атома. Основным результатом взаимодействия этой молекулы с радикалами H и OH является, очевидно, возникновение свободного радикала по реакциям:

$$(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2 + H \rightarrow (CH_3)_2\dot{C}-O-CH(CH_3)_2 + H_2; \quad (11)$$

$$(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2 + OH \rightarrow (CH_3)_2\dot{C}-O-CH(CH_3)_2 + H_2O. \quad (12)$$

Можно ожидать, что эфирный радикал распадается по схеме:

$$(CH_3)_2\dot{C}-O-CH(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + \dot{C}H(CH_3)_2 \quad (13)$$

на ацетон и изопропиловый радикал, который затем может присоединять радикал OH или H, образуя изопропиловый спирт или пропан (последний в этой работе не определялся).

Отсутствие спирта при облучении в атмосфере водорода показывает, что радикалы OH полностью исчезают по реакции:

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H, \quad (14)$$

причем выход атомов H удваивается.

В первом приближении можно, таким образом, считать, что в атмосфере водорода ацетон образуется только по реакциям (11) и (13), а в атмосфере азота — как за счет (11) и (13), так и за счет (12) и (13).

Снижение вдвое выхода ацетона при облучении в атмосфере кислорода можно объяснить только тем, что атомы H полностью выводятся из системы по реакции

$$H + O_2 \rightarrow HO_2, \quad (15)$$

а возникающие радикалы HO_2 не способны отрывать атомы H от вторичного углерода диизопропилового эфира, как это делают радикалы H и OH. Взаимодействуя согласно

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2, \quad (16)$$

они образуют перекись водорода, выход которой совпадает, как видно из рис. 4, с начальным выходом ацетона, что подтверждает правильность предложенной схемы. Последующий рост выхода ацетона, связанный с вторичными процессами, мы здесь не рассматриваем.

Полученные экспериментальные данные могут, таким образом, быть истолкованы как прямое доказательство очень большой инертности радикала HO_2 в реакциях отрыва атома водорода от органической молекулы. Непосредственно в процессах радиационного окисления углеводородов таким поведением HO_2 объясняется очень низкий выход перекиси водорода [G (H_2O_2) $\sim$ 0,2—0,3].

Развитые в настоящей статье взгляды на механизм радиационного окисления можно резюмировать следующим образом. Радиационное окисление органических соединений отличается от фотохимического и некаталитического термического тем, что оно способно протекать с вполне определенным

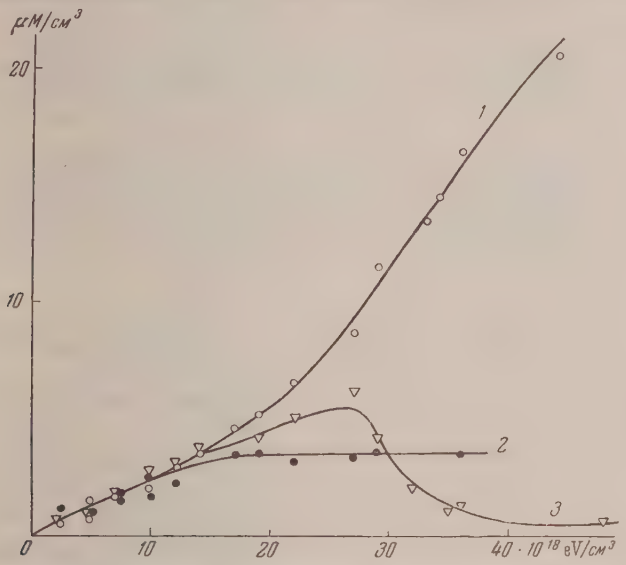


Рис. 4. Продукты радиационного окисления диизопропилового эфира в водном растворе, насыщенном кислородом: *1* — ацетон; *2* — спирт, *3* — перекись водорода

выходом в условиях, когда развитие цепного процесса не происходит с измеримой скоростью, и что продукты окисления образуются при этом одновременно, а не последовательно. Эти особенности можно объяснить, если предположить, что первичные радикалы $\dot{R}$ и образующиеся из них перекисные радикалы $R\dot{O}_2$ обладают избытком энергии, достаточным для изомеризации и для взаимодействия с невозбужденными молекулами при комнатной или более низкой температуре, а появляющиеся при этом вторичные радикалы к повторению этих реакций не способны. Результаты современных исследований процессов взаимодействия между ионами и молекулами показывают, что необходимая энергия возбуждения радикалов может быть обеспечена первичными актами радиолиза.

В исследовании процессов радиационного окисления сделаны лишь первые шаги. Выяснение природы стабильных продуктов и влияния различных факторов на их образование является необходимой предпосылкой для овладения этими процессами. Более глубокое понимание их механизма может быть, однако, достигнуто только при экспериментальном исследовании короткоживущих продуктов радиолиза — свободных радикалов, возникающих при облучении. Развитие исследований в этих направлениях является ближайшей задачей.

Академия наук СССР
Институт физической химии
и Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
1.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Бах, Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 145.
2. Н. А. Бах и Н. И. Попов, Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 156.
3. И. В. Верещинский и Н. А. Бах, Сборник «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы», Изд-во АН СССР, 1958, стр. 236.
4. В. В. Сараева, Н. А. Бах, Л. В. Рыбин и В. А. Ларин, Сборник «Действие ионизирующих излучений на органические и неорганические системы», Изд-во АН СССР, 1958, стр. 1250
5. В. В. Сараева. Сборник «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы», Изд-во АН СССР, 1958, стр. 268.
6. Н. В. Фок и А. Б. Налбандян, Сборник «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд-во АН СССР, 1955, стр. 118.
7. В. Я. Штерн, Сборник «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд-во АН СССР, 1955, стр. 37.
8. R. R. Henz a. M. Burton, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 532, 1951.
9. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская, ДАН, **72**, 903, 1950.
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1954, стр. 87.
11. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова и Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **26**, 416, 1957.
12. П. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии, **30**, 862, 1956.
13. A. Rieche u. R. Meister, Ber., **64**, 2335, 1931.
14. В. П. Тальрозе и Е. П. Франкевич, Труды I всесоюзного совещания по радиационной химии, Москва, 1957 г., Изд-во АН СССР.
15. J. L. Benton a. M. M. Wirth., Nature, **171**, 269, 1953 (в печати 1958 г.).
16. R. H. Roberts a. S. E. Johnsen, Anal. Chem., **20**, 1225, 1948.
17. Н. М. Эмануэль, ДАН, **111**, 1286, 1956.
18. М. А. Проскурнин, Ю. П. Хмельницкий, Е. В. Барелко, А. Г. Слепнева и И. И. Мелехонова, ДАН, **112**, 886, 1957.
19. Ю. П. Хмельницкий, М. А. Проскурнин, Е. В. Барелко, И. И. Мелехонова и А. Г. Слепнева, Труды I всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР (в печати 1958 г.).
20. Н. А. Бах и Ю. И. Сорокин, Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 163.
21. М. А. Проскурнин, Е. В. Барелко и Д. В. Абрамова, Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 106.
22. В. В. Сараева и Б. И. Руденко, Сборник «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы», Изд-во АН СССР, 1958, стр. 263.
23. M. J. Christie, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 1979, 1954.
24. P. E. Frankenburg a. W. A. Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 2847, 1953.
25. R. H. Schuler a. A. O. Allen, Journ. Amer. Chem. Soc., **77**, 507, 1955.
26. W. R. MacDonell a. A. S. Newton, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 4651, 1954.
27. W. R. MacDonell a. Sh. Gordon, Journ. Chem. Phys., **23**, 208, 1955.
28. Н. С. Колосова. Действие рентгеновского излучения на водный раствор диизопропилового эфира, Дипломная работа, Московский государственный университет, 1957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ

IV. О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

Н. М. Чирков и Х. Р. Рустамов

В данной статье на основе полученных экспериментальных данных излагается вероятный механизм реакции алкилирования бензола олефинами [1].

Имеются две точки зрения на механизм образования моноалкилатов. Первая предполагает их образование через промежуточные продукты кислых эфиров и предусматривает активацию олефина, причем остаются неясными природа и процесс образования этого активного олефина [2—4]. Вторая предусматривает конденсацию активных форм — бензола и олефина — без образования кислых эфиров (опираясь на теорию резонанса) [5]. Данные этой работы несовершенны и противоречат многим экспериментальным фактам

Что касается механизма образования диалкилатов и вообще полизамещенных производных бензола, то в литературе указаний по этому вопросу не имеется. Между тем выяснение механизма образования полиалкилатов и, особенно, диалкилатов важно не только с теоретической, но и с практической стороны, так как последние являются постоянными спутниками при производстве моноалкилатов и тем самым уменьшают полезное использование сырья и катализатора при алкилировании.

Принципиальное значение имеют форма участия катализатора в реакции и вопрос о том, идет ли реакция с участием или без участия ионов.

Некоторые авторы [6] придерживаются того мнения, что алкилирование бензола не является ионной реакцией. В доказательство этого приводятся данные по сравнению каталитической активности катализаторов с их электропроводностью. На основании несоответствия этих факторов делают вывод о неионном характере реакции.

В этом случае надо учесть, что электропроводность обусловливается главным образом числом и подвижностью ионов. Каталитическая активность, кроме того, зависит и от способности веществ к отдаче (приему) протона.

Так, например, разбавленные растворы кислот имеют бо́льшую эквивалентную электропроводность, чем концентрированные. Между тем каталитическая способность у концентрированных кислот больше. Это, пожалуй, объясняется тем, что, например, в растворе разбавленной серной кислоты главным источником протона являются ионы H_3O^+, HSO_4^-, но не $H_3SO_4^+$ и H_2SO_4. В случае же растворов концентрированных кислот, наоборот, главным источником протонов являются последние две частицы, которые легко отдают протон.

Утверждение о том, что алкилирование бензола олефинами протекает без участия ионов, пожалуй, еще преждевременно.

Ионный механизм реакции

При гетерогенном течении реакции, как в нашем случае, первым звеном процесса является поглощение реагентов кислотой. При поглощении пропилена серной кислотой (вообще протонными кислотами) пропилен может находиться в следующем состоянии: C_3H_6 (в физически растворенном виде), $C_3H_7^+$ (в виде карбониум-иона), $C_3H_7HSO_4$ и $(C_3H_7)_2SO_4$.

Возможность их присутствия нами была выяснена при изучении поглощения олефинов серной и фосфорной кислотами [7]. Что касается второго компонента реакции — бензола, то, как известно, его реакционная способность занимает промежуточное положение между олефинами и парафиновыми углеводородами. Если к олефинам может присоединяться про-

тон даже в среде слабой кислотности, то присоединение протона к бензолу потребует среды весьма высокой кислотности, чтобы создать значительные концентрации ионизированной формы.

Исходя из этого и из физико-химических представлений вообще, можно предположить, что, подобно олефинам, и бензол образует ионы при растворении в кислотах

$$C_6H_6 + H^+ \rightarrow C_6H_7^+ .$$

В литературе имеются некоторые работы, указывающие на возможность образования карбониум-иона $C_6H_7^+$ при растворении бензола в кислотах [8, 9].

Далее, можно было бы предположить образование бензосерной кислоты, но если она даже и образуется, то в очень незначительном количестве. Мы попытались измерить поглощение бензола серной кислотой. Вначале произвели измерения в статической установке (по падению давления), затем при помощи весов Мак-Бена. Но ввиду очень малой поглощаемости бензола наши попытки оказались безуспешными.

При наличии 10 *г* 85—90% концентрации серной кислоты и упругости бензола около 300 *мм* рт. ст. наблюдаемое поглощение не превышало 2—3 *мл* или в расчете на газовую фазу, отнесенную к нормальным условиям, будет 10^{-4} *моль/мл*. Таким образом, при алкилировании бензола олефинами, например пропиленом в присутствии серной кислоты, в растворе могут находиться следующие частицы:

$$C_3H_6,\ \ C_3H_7^+,\ \ C_3H_7HSO_4,\ \ (C_3H_7)_2SO_4,\ C_6H_6,\ \ C_6H_7^+ .$$

При взаимодействии этих частиц могут образовываться изопропилбензол и диизопропилбензол. Что касается катализатора, то он в принципе может участвовать в двух формах — ионной или в виде недиссоциированных молекул. При увеличении концентрации серной кислоты на 10% ее термодинамическая активность увеличивается в 2,6 раза, а скорость реакции в 80 раз. Такое большое изменение скорости можно объяснить, исходя только из ионных представлений, что доказывается далее.

Разбор различных возможных вариантов механизма приводит к схемам, связанным с взаимодействием следующих частиц:

1) $C_6H_6 + C_3H_7HSO_4$; $C_6H_6 + (C_3H_7)_2SO_4$;
2) $C_6H_7^+ + C_3H_6$;
3) $C_6H_7^+ + C_3H_7HSO_4$; $C_6H_7^+ + (C_3H_7)_2SO_4$.

Первая схема хорошо объясняет параллельность реакции образования моно- и диалкилата, но противоречит некоторым экспериментальным данным. В частности, согласно этой схеме влияние концентрации кислоты на константу скорости определяется изменением концентрации кислого эфира, а зависимость константы равновесия, образования эфира от функции кислотности выражается уравнением [7]

$$\lg K = 0{,}32H_0 - 5{,}29,$$

где K — константа равновесия, а H_0 — функция кислотности.

Приблизительно такой же характер имеют изменения концентрации эфира с изменением функции кислотности. Скорость образования эфиров во много раз больше, чем скорость реакции алкилирования, поэтому концентрация эфира всегда равновесная. Вследствие этого зависимость константы скорости алкилирования должна была бы выражаться тем же уравнением, что противоречит экспериментальным данным, ибо было найдено [1], что

$$\lg k = 1{,}33H_0 - 13{,}05,$$

где k — константа скорости реакции алкилирования.

Таким образом, эта схема механизма реакции менее вероятна.

Согласно второй схеме, зависимость константы скорости реакции алкилирования от функции кислотности должна была бы определяться главным образом, изменением концентрации карбониум-иона бензола с концентрацией кислоты, т. е. имела бы приблизительно такую же картину, как в предыдущем случае. Кроме того, надо учесть, что концентрация физически растворенного олефина очень мала, в больших концентрациях пропилен связан в форме других соединений, например в виде эфира. Столкновение с последним происходит чаще, и тем самым имеется больше возможности для протекания реакции в основном по этому пути. Конечно, не исключена возможность частичного протекания реакции и со свободным олефином.

Наконец, третья схема лучше объясняет совокупность наблюдаемых экспериментальных данных и, в частности, влияние концентрации кислоты на константу скорости алкилирования. Согласно этой схеме, константа скорости зависит от функции кислотности в степени, немного большей первой, что полностью согласуется с экспериментальными данными.

Итак, наиболее вероятным механизмом образования моно- и дипропилбензола будет

$$1)\ C_6H_6 + H^+ \rightarrow C_6H_7^+;\ C_3H_6 + H^+ \rightarrow C_3H_7^+;$$

$$2)\ C_3H_7^+ + HSO_4^- \rightarrow C_3H_7HSO_4;$$

$$3)\ 2C_3H_7HSO_4 \rightarrow (C_3H_7)_2SO_4 + H_2SO_4;$$

$$4)\ C_6H_7^+ + C_3H_7HSO_4 \rightarrow C_3H_7C_6H_5 + H_3SO_4^+;$$

$$5)\ C_6H_7^+ + (C_3H_7)_2SO_4 \rightarrow (C_3H_7)_2C_6H_4 + H_3SO_4^+.$$

Лимитирующей стадией является процесс 4) для образования моноалкилбензола и 5) диалкилбензола.

В наших опытах в основном образовывался моноалкилат [1], поэтому рассуждения ведем исключительно в этом направлении.

Согласно предложенной схеме механизма, скорость реакции будет

$$w = k\,[C_6H_7^+]\,[C_3H_7HSO_4].$$

Скобки обозначают концентрации. Концентрации этих двух реагентов находим из равновесных процессов их образования:

$$C_6H_6 + H^+ \rightarrow C_6H_7^+;\quad K_1 = \frac{a_{C_6H_7^+}}{a_{C_6H_6}a_{H^+}}.$$

Отсюда

$$[C_6H_7^+] = K_1[C_6H_6]\frac{f_{C_6H_6}}{f_{C_6H_7^+}}a_{H^+} = K_1[C_6H_6]h_0,$$

где f — коэффициент активности,

$$h_0 = \frac{f_{C_6H_6}}{f_{C_6H_7^+}}a_{H^+};\quad H_0 = -\lg h_0.$$

Аналогично для эфира:

$$[C_3H_7HSO_4] = K_2[H_2SO_4]\frac{f_{H_2SO_4}}{f_{C_3H_7HSO_4}}f_{C_3H_6}[C_3H_6],$$

где H_2SO_4 — концентрация неионизационной формы кислоты; $f_{H_2SO_4}$; $f_{C_3H_7HSO_4}$; $f_{C_3H_6}$ — коэффициенты активности кислоты (неионизированной)

эфира и пропилена соответственно. Тогда скорость реакции выразится уравнением:

$$W = kK_1K_2k_{P_б}k_{P_п}[H_2SO_4]\frac{f_{H_2SO_4}}{f_{C_3H_7HSO_4}}f_{C_3H_6}P_бP_п,$$

где $k_{P_б}$, $k_{P_п}$, $P_б$, $P_п$ — константы Рауля и упругости пара для бензола, пропилена, соответственно. Наблюдаемая константа скорости будет иметь выражение

$$k_0 = kK_1K_2k_{P,б}k_{P,п}[H_2SO_4]\frac{f_{H_2SO_4}}{f_{C_3H_7HSO_4}}f_{C_3H_6}\cdot h_0.$$

Как мы показали [7]

$$f_{C_3H_6} \sim 1; \quad \frac{f_{H_2SO_4}}{f_{C_3H_7HSO_4}} \sim 1.$$

Изменение наблюдаемой константы скорости от концентрации кислоты выразится:

$$k_0 = A[H_2SO_4]h_0$$

и

$$\lg k_0 = \lg h_0 + \lg[H_2SO_4] + \lg A,$$

A — некоторая постоянная величина.

В этом выражении только два первых члена изменяются в зависимости от концентрации титруемой кислоты.

При изменении функции кислотности на единицу логарифм термодинамической активности кислоты изменяется на 0,3—0,35 единицы [7]. В результате этого наклон прямой $\lg k_0$ от H_0 будет больше единицы, но не будет превышать 1,35.

Наблюдаемый наклон экспериментальной прямой колеблется от 1,20 до 1,35, что находится в хорошем соответствии с вышеприведенными выводами. Это является косвенным подтверждением предложенного механизма.

Справедливость предложенного нами механизма реакции можно было бы проверить вычислением скорости реакции из числа столкновений. Но для этого необходимо знать истинную энергию активации реакции и концентрацию реагирующих компонентов (эфира и карбониум-иона бензола). Согласно нашей схеме, истинная энергия активации для реакции алкилирования бензола пропиленом в присутствии серной кислоты равна

$$E_{ист} = E_{эфф} + \lambda + q,$$

$E_{эфф}$ — эффективная энергия активации, λ — теплота испарения бензола, q — теплота образования эфира из пропилена и жидкой серной кислоты, $E_{ист} = 0+7100+14300=21,4$ *ккал/моль*.

Что касается вычисления концентрации реагентов, то концентрацию эфира можно вычислить из наших данных по поглощению олефинов кислотами [7], но вычислить концентрацию карбониум-иона бензола трудно. Поэтому, исходя из наблюдаемой скорости, были вычислены концентрации карбониум-иона (или бензола) и были получены значения 10^{-5} *моль/мл*. Тот факт, что полученные значения концентраций карбониум-иона бензола, могущих обеспечить скорости реакций, оказались сравнительно малыми (по отношению фактически поглощенному бензолу — 10^{-4} *моль/мл*), не противоречит предложенному механизму.

Выводы

1. На основе экспериментальных данных излагается вероятный механизм реакции алкилирования бензола олефинами.

2. Предполагается, что механизм реакции в основном имеет ионный характер.

3. Лимитирующими стадиями являются реакции $C_6H_7^+ + C_3H_7HSO_4$ при образовании моноалкилбензола и реакции $C_6H_7^+ + (C_3H_7)_2SO_4$ при образовании диалкилбензола.

4. На основе предложенного механизма реакции вычислена истинная энергия активации образования пропилбензола из бензола и пропилена, в присутствии серной кислоты, которая равна 21,5 *ккал/моль*.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
7.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Р. Рустамов, Н. М. Чирков, Т. А. Кудрявцева, Журн. физ. химии, 29, 1945, 1955; 29, 2113, 1955.
2. Brocht, C. R. 117, 115, 1893.
2. В. Н. Ипатьев, H. Piens, L. Schmerling, Journ. Org. Chem., 5, 253, 1940.
4. H. I. Wunderby, F. I. Sowa, I. A. Nienwland, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1007, 1936.
5. А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединение фтористого бора, как катализатора в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, Гостоптехиздат, 1949.
6. А. В. Топчиев, И. И. Иванов и С. С. Сидоров, Журн. прикл. химии, 12, 119, ДАН, 62, 381, 1951.
7. Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков, ДАН УзССР, № 6, 27, 1955.
8. W. Klatt, Zs. Anorg u. all Chem., 234, 189, 1937.
9. P. J. Hammet, Phys. Org. Chemistry, New York, 1940.

THE ALKYLATION OF BENZENE WITH OLEFINES

IV. ON THE MECHANISM OF THE REACTION

N. M. Chirkov and *Kh. R. Rustamov (Moscow)*

Summary

In this report the probable mechanism underlying the formation of monoalkyl and dialkylbenzenes from benzene and olefines is described. Based on experimental data it is assumed that the reaction is predominately of an ionic character and the formation of alkylates is connected with the formation of olefine and benzene carbonium ions.

On the basis of the suggested reaction mechanism the true activation energy of formation of isopropylbenzene has been calculated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЦИНКА И ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ХРОМАТОМ КАЛИЯ

Б. Е. Рубинштейн

Каталитическому разложению перекиси водорода посвящено значительное число работ в советской и иностранной литературе. Интерес, проявляемый исследователями к этому соединению, объясняется тем, что разложение перекиси водорода может служить модельной реакцией для более сложных окислительно-восстановительных процессов и, кроме того, имеет большое значение для объяснения природы многих биохимических явлений [1].

На образование промежуточных соединений при каталитическом разложении перекиси водорода указывал свыше ста лет назад А. И. Ходнев [2]. Теория промежуточных соединений получила дальнейшее развитие в работах Е. И. Шпитальского, Н. И. Кобозева, Н. И. Петина, Г. А. Богданова, Л. А. Николаева и других авторов, исследовавших влияние различных ионов на распад перекиси водорода в гомогенных системах [3].

Габером и Вейсом была предложена разработанная ими схема цепного механизма реакции распада перекиси водорода в присутствии солей тяжелых металлов [4]. Катализ перекиси водорода хроматами детально исследован Е. И. Шпитальским и Н. И. Кобозевым [5].

Известно, что ионы водорода не обладают самостоятельной каталитической активностью по отношению к распаду перекиси водорода. В сернокислых и азотнокислых растворах H_2O_2 даже более устойчива, чем в нейтральной среде. Каталитическая активность некоторых кислот, например соляной, обязана своим происхождением действию отрицательного иона. Однако присутствие ионов водорода в сильнейшей степени сказывается на скорости и характере распада перекиси водорода, катализируемой хроматами и другими катализаторами [6].

Катионы многих тяжелых металлов, подобно ионам водорода, также не ускоряют процесса распада перекиси водорода, но активируют каталитическое действие хроматов щелочных металлов [7].

Представляло интерес изучение совместного действия ионов тяжелых металлов и ионов водорода на каталитическую активность хроматов.

В настоящей работе проведено исследование катализа перекиси водорода хроматом калия при одновременном, совместном присутствии сульфата цинка и серной кислоты.

В литературе имеются указания, что сульфат цинка в нейтральной и в кислой средах не активирует термического разложения перекиси водорода [8]. Исследования автора подтверждают эти указания для концентраций, не превышающих 0,05 *моль/л*.

Экспериментальная часть

Состав и устойчивость промежуточных соединений, получающихся при катализе перекиси водорода хроматами, зависят от температуры, концентрации ионов водорода и от соотношений концентраций катализатора и субстрата. Промежуточные соединения отличаются окраской, и поэтому распад H_2O_2 в присутствии хроматов сочетается с цветовыми изменениями системы.

В нейтральной среде или в среде, в которой концентрация ионов водорода не превышает 0,001 *моль/л*, при смешении субстрата с катализаторами — сульфатом цинка и хроматом калия — оранжево-желтый цвет раствора катализаторов переходит в бурый. Интенсивность окраски постепенно увеличивается, достигает максимального значения, а затем уменьшается. К концу опыта происходит полное разложение субстрата и восстановление первоначальной, оранжево-желтой или желтой окраски раствора хроматов. Уменьшение интенсивности окраски происходит значительно медленнее, чем усиление окраски в начале опыта.

Можно считать несомненным, что бурая окраска раствора соответствует цвету активного промежуточного соединения. Действительно, чем бо́льшими являются концентрации хромата калия, сульфата цинка и серной кислоты, тем более интенсивной получается окраска реакционной смеси, тем, следовательно, больше концентрация промежуточного соединения и скорость распада перекиси водорода, тем быстрее происходит уменьшение интенсивности окраски и восстановление первоначального цвета смеси растворов катализаторов без субстрата.

Если концентрация ионов водорода в реакционной смеси, рассчитанная по количеству добавляемой серной кислоты, превышает 0,001 *г-ион/л*, то вначале реакционная смесь окрашена в красно-фиолетовый цвет, который сравнительно быстро переходит в бурый. Бурая окраска раствора сохраняется продолжительное время, почти до конца опыта: чем больше концентрация H^+, тем быстрее красно-фиолетовая окраска переходит в бурую. Конечная окраска раствора, после полного разложения субстрата, — желтого цвета с зеленоватым оттенком, который усиливается с повышением концентрации серной кислоты.

При увеличении концентрации водородных ионов выше 0,004 *г-ион/л*, смесь катализаторов с субстратом имеет в самом начале опыта интенсивный синий цвет, быстро переходящий в красно-фиолетовый. Затем раствор светлеет и приобретает желто-зеленый цвет смеси хромата с солью трехвалентного хрома. В растворе остается неразложившаяся перекись водорода.

Как показал Е. И. Шпитальский [5], в кислой среде происходит восстановление шестивалентного хрома в трехвалентный по реакции:

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 4H_2O + 3O, \qquad (1)$$

и устанавливается равновесие, константа которого

$$K = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]\,[H^+]^8}{[Cr^{3+}]^2} \approx 10^{-26}. \qquad (2)$$

Чем больше равновесная концентрация ионов водорода в растворе, тем бо́льшая часть шестивалентного хрома восстанавливается в трехвалентный. Наиболее интенсивно происходит восстановление при начальной кислотности субстрата, превышающей 0,004 *г-ион/л*. Образующаяся при этом смесь растворов хромата и соли трехвалентного хрома содержит столь мало шестивалентного (активного) хрома, что катализ практически не происходит.

Предельные концентрации H^+, при которых происходит изменение начальной окраски реакционной смеси, зависят от концентраций катализаторов. При увеличении $f_{K_2CrO_4}$ фиолетовое и синее окрашивание появляются при соответственно больших концентрациях ионов водорода, что находится в согласии с выражением (2).

Исследование катализа перекиси водорода хроматом калия в присутствии серной кислоты и сульфата цинка проводилось обычным газометрическим методом в водяном термостате при 25 и 35° С. Растворы приготовлялись на бидистиллате из химически чистых реактивов отечественного производства, в случае сульфата цинка, перекиси водорода и серной кислоты. Хромат калия марки ч. д. а. очищался повторной кристаллизацией.

Раствор перекиси водорода, подкисленный рассчитанным количеством серной кислоты, смешивался с раствором сульфата цинка в газометрической колбе из молибденового стекла, и после наступления температурного равновесия в колбу вводился раствор хромата калия. Общий объем реакционной смеси во всех случаях равнялся 24 *мл*, из которых 20 *мл* было раствора субстрата и по 2 *мл* растворов хромата калия и сульфата цинка.

Если произведение концентраций сульфата цинка и хромата калия в реакционной смеси не превышает $3 \cdot 10^{-5}$ *моль*^{2}/*л*^{2}, то система является гомогенной при всех значениях концентрации ионов водорода. При $[H^+]$, равной 0,002—0,003*г-ион/л*, реакционная смесь в начале опыта также является гомогенной. Однако, после того как красно-фиолетовый цвет раствора переходит в бурый и окраска раствора светлеет, появляется мелкий порошкообразный осадок фиолетового цвета, количество которого к концу опыта увеличивается.

При бо́льших концентрациях катализаторов выпадает хлопьевидный осадок бурого цвета. После разложения субстрата осадок становится такого же желтого цвета, как осадок хромата цинка, получаемый в результате взаимодействия растворов сульфата цинка и хромата калия.

В проведенных опытах концентрации сульфата цинка изменялись в интервале от 0,000834 до 0,0167 *моль/л*, концентрации ионов водорода — в интервале от 0,0001 до 0,005*г-ион/л*. Концентрация хромата калия была одинаковой во всех опытах и равнялась 0,00167 *моль/л*, за исключением серии опытов, проведенных для изучения влияния $f_{K_2CrO_4}$ на катализ. Начальная концентрация субстрата равнялась 0,2 *моль/л*.

Для выяснения участия ионов водорода в образовании промежуточных соединений при катализе были проведены определения pH реакционной смеси. Замеры pH проводились периодически через каждые 15 мин., при комнатной температуре, потенциометрическим методом.

Производились также определения шестивалентного хрома в растворе, который получался после разложения субстрата. Хром определялся йодометрическим методом.

Кривые зависимости скорости катализа от концентрации субстрата строились в координатах $v \cdot 10^4$ *моль/л мин* — $c_{H_2O_2}$ *моль/л*. Полученные кинетические кривые представляют в основной своей части линии первого порядка, не проходящие через начало координат.

По кинетическим кривым, полученным для различных концентраций сульфата цинка и при одинаковых температурах, $[H^+]$ и $f_{K_2CrO_4}$, строился график зависимости скорости катализа от концентрации сульфата цинка в координатах $\lg(v \cdot 10^4) - \lg f$, где v — скорость катализа при наличной концентрации субстрата, равной во всех случаях 0,1 *моль/л*. Прямолинейное расположение точек зависимости $\lg(v \cdot 10^4)$ от $\lg f$, которое при этом наблюдалось, подтверждает справедливость предложенной автором формулы [9]

$$v = \alpha f^{\beta} \tag{3}$$

и для данного случая катализа.

По значениям α и β для двух температур устанавливалась зависимость энергии активации реакции распада H_2O_2 от концентрации сульфата цинка в виде выражения

$$E = a + b \lg f, \tag{4}$$

где a и b — коэффициенты, постоянные для данных значений $f_{K_2CrO_4}$ и $[H^+]$ и равные

$$a = 40{,}4 \lg \frac{\alpha_{35}}{\alpha_{25}}, \quad b = 40{,}4 (\beta_{35} - \beta_{25}). \tag{5}$$

На рис. 1 представлены результаты серии опытов, проведенных в нейтральной среде при 25°.

С увеличением концентрации сульфата цинка в реакционной смеси увеличивается скорость катализа. Зависимость активирующего действия $ZnSO_4$ от его концентрации подчиняется выражению (3), где f — концентрация сульфата цинка, α и β — не зависящие от f коэффициенты.

На рис. 2 представлена зависимость скорости катализа от концентрации сульфата цинка, выраженная в координатах $\lg(v \cdot 10^4)$ и $\lg f$. Из расположения кривых рис. 2 вычислены коэффициенты α и β. Они оказались равными соответственно: при 25° С $\lg\alpha = 1{,}895$, $\beta = 0{,}54$ и при 35° С — $\lg\alpha = 1{,}935$ и $\beta = 0{,}47$. С повышением температуры коэффициент α увеличивается, коэффициент β уменьшается. Аналогичная закономерность была установлена автором и для других систем катализаторов [7, 9].

Подставляя (3) в уравнение Аррениуса, можно получить формулу зависимости энергии активации реакции распада перекиси водорода от концентрации сульфата цинка

$$E = 1{,}63 - 2{,}86 \lg f, \qquad (6)$$

E — энергия активации в *ккал/моль*.

Энергия активации реакции, а также коэффициенты α и β являются важнейшими параметрами, характеризующими активирующее действие катализатора. Ниже (табл. 1) приводятся данные для сравнения активирующего действия сульфата кадмия [7] и активирующего действия сульфата цинка на катализ H_2O_2 хроматом калия в нейтральной среде. Энергии активации вычислены по формуле (4) для эквимолярных концентра-

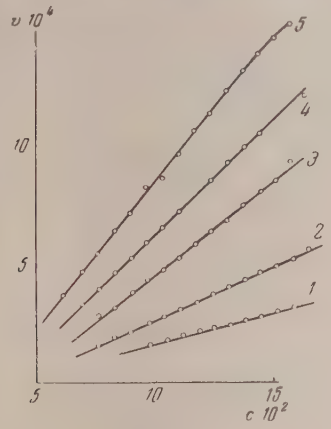


Рис. 1

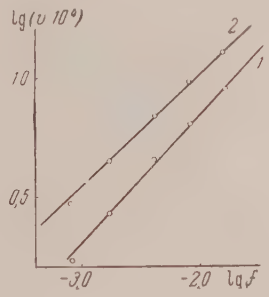


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации ионов цинка на скорость катализа: *1* — 0,000834; *2* — 0,00167; *3* — 0,00417; *4* — 0,00834, *5* — 0,0167 *моль/л* $ZnSO_4$; концентрация K_2CrO_4 равнялась 0,00167 *моль/л*

Рис. 2. Активирующее влияние ионов цинка на катализ при различных температурах; *1* — 25; *2* — 35° С

ций $ZnSO_4$ и $CdSO_4$, равных 0,0167 *моль/л*. $f_{K_2CrO_4}$ равна 0,00167 *моль/л*. Скорость катализа относится к тем же условиям опыта, применительно к наличной концентрации субстрата, равной 0,1 *моль/л*.

Большим значениям коэффициентов α и β, а также меньшим значениям энергии активации, соответствует большее активирующее действие сульфата цинка по сравнению с активирующим действием сульфата кадмия.

Таблица 1

Сравнение активирующего действия $ZnSO_4$ и $CdSO_4$

Активатор	$\lg\alpha_{25°}$	$\beta_{25°}$	E	$v \cdot 10^4$
$ZnSO_4$	1,895	0,54	6,71	8,5
$CdSO_4$	1,31	0,42	8,75	4,1

Серии аналогичных опытов и вычислений были проделаны в кислой среде, при различных концентрациях H^+.

На рис. 3 приведены графики зависимости $\lg(v \cdot 10^4)$ от $\lg f$ для различных $[H^+]$. При увеличении концентрации $[H^+]$ скорость катализа сначала тоже возрастает, достигает наибольшего значения при $[H^+] = 0{,}002$ *г-ион/л* и убывает при дальнейшем возрастании $[H^+]$. Интересно отметить, что аналогичный ход зависимости скорости катализа от $[H^+]$, описан Г. А.

Богдановым, при исследовании системы катализаторов Na_2MoO_4 и $CuSO_4$ [6].

Активирующее действие сульфата цинка на катализ с повышением концентрации ионов водорода уменьшается, и уже при $[H^+]=0{,}002$ *г.ион/л* сульфат цинка затормаживает катализ H_2O_2 хроматом калия. Ниже приводятся значения коэффициента β для различных концентраций ионов водорода (табл. 2). Значения β вычислены на основании кривых 1—8 рис. 3.

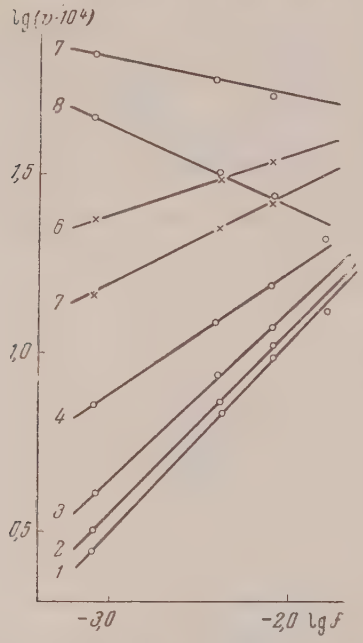


Рис. 3. Влияние концентрации ионов водорода на активирующее действие ионов цинка на катализ: *1* — 0; *2* — 0,0001; *3* — 0,0002; *4* — 0,0005; *5* — 0,0008; *6* — 0,001; *7* — 0,002; *8* — 0,003 *г-ион/л* H^+

Для объяснения наблюдаемых явлений следует прежде всего иметь в виду восстановление хроматов перекисью водорода в соединения трехвалентного хрома; восстановление становится заметным уже при $[H^+] = 0{,}002$ *г-ион/л* и резко усиливается с повышением кислотности реакционной смеси. Переход Cr^{+6} в Cr^{3+}, происходящий по уравнению (1), связан с потреблением ионов водорода, концентрация которых в реакционной смеси уменьшается. Совпадение концентраций H^+ и K_2CrO_4 в начале и в конце опыта, после полного разложения субстрата, имеет место только в нейтральной и в слабокислой среде. В системах, гда начальная концентрация H^+ превышает 0,001 *г-ион/л*, конечные концентрации H^+ и K_2CrO_4 меньше начальных. Ниже приведены результаты определения шестивалентного хрома в растворах, получившихся из реакционной смеси, после разложения субстрата.

Таблица 2

Значение коэффициента β

$[H^+]$	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,0008	0,001	0,002	0,003
β	0,54	0,50	0,46	0,35	0,25	0,17	—0,11	—0,23

Начальная концентрация H^+	0	0,0005	0,002	0,004	0,005	0,0075
Концентрация K_2CrO_4	100	100	91	73	48	22

Концентрация K_2CrO_4 выражена в процентах к начальной его концентрации в реакционной смеси.

Таким образом можно считать, что процесс катализа H_2O_2 хроматом калия, в присутствии сульфата цинка и серной кислоты является обратимым только в условиях кислотности раствора, меньшей 0,001 *г-ион/л*. Если начальная концентрация H^+ в реакционной смеси больше 0,001 *г-ион/л*, но не превышает 0,005 *г-ион/л* катализ является частично обратимым. Устанавливается равновесие между Cr^{6+}, Cr^{3+} и H^+. При дальнейшем повышении концентрации H^+ происходит практически полное восстановление Cr^{6+}, и так как образующаяся при этом соль трехвалентного хрома в кислой среде каталитически неактивна, катализ прекращается; в реакционной смеси остается неразложившаяся перекись водорода.

При увеличении концентрации хромата калия общая картина катализа H_2O_2 остается такой же, однако концентрации H^+, при которой катализ перестает быть обратимым, становятся, соответственно более высокими.

В опыте с $f_{K_2CrO_4} = 0{,}00167$ *моль/л* катализ прекращается при $[H^+] = 0{,}005$ *г-ион/л*, а при $f_{K_2CrO_4} = 0{,}00834$ *г-моль/л* катализ прекращается только при $[H^+] > 0{,}01$ *г-ион/л*.

Обсуждение результатов

Кинетическая картина катализа перекиси водорода хроматом калия в присутствии сульфата цинка, при условии небольшой кислотности раствора, является сравнительно несложной. Разложение H_2O_2 происходит по уравнению первого порядка, катализаторы регенерируются полностью: после распада субстрата концентрации $K_2Cr_2O_1$, $ZnSO_4$ и H^+ такие же, как и в начале опыта. Процесс катализа в этих условиях полностью обратим. Активирующее действие ионов цинка не зависит от концентрации хромата калия. При увеличении концентрации сульфата цинка от 0,000834 до 0,00167 *моль/л* скорость катализа увеличилась от $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ до $5{,}6 \cdot 10^{-4}$ *моль/л мин*, т. е. в 1,44 раза, если $f_{K_2CrO_4}$ в реакционной смеси равнялось 0,00834 *моль/л*. При $f_{K_2CrO_4} = 0{,}00167$ *моль/л* скорость катализа увеличивается почти так же, от $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ до $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ *моль/л мин*, т. е. в 1,49 раз.

Ускоряющее действие обоих катализаторов, хромата калия и сульфата цинка, при совместном их присутствии, прямо пропорционально ускоряющему действию каждого из них в отдельности. Если увеличить $f_{K_2CrO_4}$ в реакционной смеси в пять раз, от 0,00167 до 0,00834 *моль/л*, при постоянном значении концентрации цинкового катализатора, равной 0,000834 *моль/л*, скорость катализа возрастает в $3{,}9/1{,}6 = 2{,}44$ раза. При одновременном увеличении концентраций обоих катализаторов, $f_{K_2CrO_4}$ в пять раз, а f_{ZnSO_4} в два раза скорость катализа возрастает в $5{,}6/1{,}6 = 3{,}5$ раза,— число, мало отличающееся от произведения $2{,}44 \cdot 1{,}44 = 3{,}51$; 2,44 и 1,44 — числа, показывающие ускоряющее действие каждого из катализаторов в отдельности.

Опыты по определению pH в реакционной смеси показывают, что ионы водорода полностью регенерируются в конце опыта, после разложения субстрата.

Все это позволяет предполагать, что изменение концентраций K_2CrO_4 и $ZnSO_4$, при условии небольших концентраций H, вызывает лишь соответствующее изменение концентрации промежуточного соединения, не влияя существенно на его состав. На это же указывает изменение окраски реакционной смеси.

Известно, что скорость катализа прямо пропорциональна концентрации промежуточного соединения

$$v = k_1 m. \tag{7}$$

С другой стороны, опытами, проведенными в настоящей работе, установлено

$$v = k_2 c_{H_2O_2} f_1^{\beta_1} f_2^{\beta_2}, \tag{8}$$

где f_1 и f_2 — концентрации хромата калия и сульфата цинка, $c_{H_2O_2}$ — наличная концентрация субстрата. β_1 и $\beta_2 \approx 0{,}5$.

Из (7) и (8) следует

$$k_2 c_{H_2O_2} f_1^{0,5} f_2^{0,5} = k_1 m \tag{9}$$

или

$$\frac{c_{H_2O_2} f_1^{0,5} f_2^{0,5}}{m} = \frac{k_1}{k_2} = K, \tag{10}$$

что соответствует равновесию

$$0{,}5Zn^{2+} + 0{,}5CrO_4^{2-} + H_2O_2 \rightleftarrows M'$$

или

$$Zn^{2+} + CrO_4^{2-} + 2H_2O_2 \rightleftarrows M, \qquad (11)$$

где M — активное промежуточное соединение, образующееся в процессе катализа H_2O_2 хроматом калия и сульфатом цинка в нейтральной или в слабокислой среде.

Значительно сложнее механизм действия сульфата цинка на катализ H_2O_2 хроматом калия в реакционной смеси, где $[H^+]$ не является достаточно малой. В этих случаях активирующее действие $ZnSO_4$ уменьшается с повышением концентрации ионов водорода и становится отрицательным при достаточно больших $[H^+]$. Ниже приводятся данные об активирующем действии $ZnSO_4$ на катализ при увеличении его концентрации в 10 раз, от 0,000834 до 0,00834 *моль/л*.

Таблица 3

Активирующее действие сульфата цинка (35°)

$[H^+]$	0,0001	0,0005	0,001	0,003
$\frac{v_2}{v_1}$	3,43	2,14	1,47	0,58

$[H^+]$ — начальная концентрация ионов водорода в реакционной смеси, $\frac{v_2}{v_1}$ — отношение скорости катализа при $f_{ZnSO_4} = 0{,}00834$ *моль/л* к скорости катализа при $f_{ZnSO_4} = 0{,}000834$ *моль/л*, при прочих равных условиях.

При достаточно высоких $[H^+]$, активирующее действие ионов водорода уменьшается с повышением концентрации сульфата цинка: при увеличении $[H^+]$ в два раза, от 0,001 до 0,002 *г-ион/л*, скорость катализа возрастает в 2,94 раза, если концентрация сульфата цинка равна 0,000834 *моль/л*, и в 1,61 раз при $f_{ZnSO_4} = 0{,}00417$ *моль/л*.

Следовательно, Zn^{2+} и H^+ взаимно противодействуют и тормозят каталитическое действие каждого из них. При достаточно высоких $[H^+]$ скорость катализа перекиси водорода хроматом находится в обратной зависимости и от концентрации сульфата цинка, и от концентрации H^+.

Уменьшение скорости катализа при увеличении концентрации ионов водорода нельзя объяснить, следовательно, одним лишь уменьшением концентрации шестивалентного хрома, в результате восстановления его перекисью водорода в кислой среде. Увеличение концентрации сульфата цинка не влияет существенно на степень восстановления шестивалентного хрома, однако вызывает увеличение скорости катализа при $[H^+] < 0{,}002$ *г-ион/л* и уменьшение скорости катализа при $[H^+] > 0{,}002$ *г-ион/л*. Описанные явления, изменение окраски реакционной смеси, а также характер кинетических кривых при высоких концентрациях ионов водорода, указывают на образование иных по составу и устойчивости промежуточных соединений, чем при малых $[H^+]$.

В заключение статьи благодарю проф. Г. А. Богданова, оказавшего мне большую помощь при выполнении настоящего исследования.

Выводы

1. Сульфат цинка, не обладающий самостоятельным каталитическим действием на распад перекиси водорода в нейтральной и в кислой средах, активирует катализ H_2O_2 хроматом калия.

2. Активирующее действие сульфата цинка понижается с увеличением концентрации ионов водорода. При $[H^+] > 0{,}001$ *г-ион/л* сульфат цинка уменьшает скорость катализа H_2O_2 хроматом калия.

3. Влияние f_{ZnSO_4} на катализ аналитически выражается уравнением (3). Коэффициенты уравнения (3) зависят от температуры и от концентрации H^+. Коэффициент β уменьшается при повышении $[H^+]$, обращается в нуль при $[H^+] \approx 0{,}0015$ *г-ион/л* и становится отрицательным при дальнейшем повышении концентрации H^+.

4. В нейтральных и в слабокислых средах энергия активации реакции уменьшается с возрастанием f_{ZnSO_4} по уравнению (6).

5. В нейтральных и в слабокислых средах катализ H_2O_2 хроматом калия при одновременном действии $ZnSO_4$ и H^+ является идеально обратимым. Скорость катализа, а следовательно, концентрация промежуточного соединения, в этих условиях прямо пропорциональна наличной концентрации субстрата и корню квадратному из концентраций сульфата цинка и хромата калия. Можно предполагать, что состав промежуточного соединения отвечает эмпирической формуле $ZnCrO_4 \cdot 2H_2O_2$.

6. Активирующее действие Zn^{2+} больше активирующего действия Cd^{2+}. Коэффициент β для катализа H_2O_2 хроматом калия в присутствии сульфата цинка больше, а энергия активации меньше, чем значения этих величин для катализа H_2O_2 хроматом калия в присутствии сульфата кадмия.

7. В достаточно кислых средах скорость катализа H_2O_2 хроматом калия уменьшается при увеличении концентраций H^+ и сульфата цинка.

Московский авиационный технологический институт

Поступила 3.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Бах, Собрание избранных трудов, 1937.
2. А. И. Ходнев, Журн. нар. просв., 75, 8, 1852.
3. Е. И. Шпитальский, Zt. Phys. Chem., 122, 257, 1926; Н. Н. Петин и Г. А. Богданов, Журн. общ. химии, 12, 369, 381, 599, 1942; Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 25, 323, 332, 1951; Н. Н. Кобозев и Н. Н. Соколов, Журн. физ. химии, 4, 273, 1933; Л. А. Николаев и Н. Н. Кобозев, Журн. физ. химии, 19, 323, 1945.
4. F. Haber, J. Weiss, Proc. Roy. Soc., **A147**, 332, 1934; J. Weiss, Trans. Farad. Soc., **31**, 1547, 1935.
5. Е. И. Шпитальский, ЖРФ-ХО, **42**, 1085, 1910; Zs. anorg. Chem., **53**, 184, 1907; **69**, 179, 1911; Н. И. Кобозев и Э. Е. Гольбрайх, Журн. физ. химии, **14**, 1550, 1940.
6. Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, **26**, 766, 1952.
7. A. Robertson, Journ. Amer., Chem., Soc., 48, 2072, 1926; 49, 1630, 1927; Б. Е. Рубинштейн и Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, **30**, 1473, 1956; Б. Е. Рубинштейн, Журн. физ. химии, **31**, 292, 1957.
8. A. Kiss, E. Lederer, Rec. trav. chim., **46**, 453, 1927; М. Хармадарьян и Е. Алексеева, ЖРФ-ХО, **62**, 1677, 1930.
9. Б. Е. Рубинштейн, Журн. физ. химии, **30**, 2039, 1956.

THE EFFECT OF ZINC AND HYDROGEN IONS ON THE CATALYSIS OF HYDROGEN PEROXIDE BY POTASSIUM CHROMATE

B. E. Rubinshtein *(Moscow)*

Summary

The effect of the concentration of zinc sulfate on the rate of reaction and the energy of activation of hydrogen peroxide catalysis by potassium chromate in neutral and acid media has been studied. It has been shown that the dependence of V and E upon f_{ZnSO_4} obeys the equations proposed by the author. On increasing $[H^+]$ the activating action of zinc sulfate diminishes becoming negative at $[H^+] > 0.001$ *g. ion/liter.*

In neutral and slightly acid solutions the catalysis of H_2O_2 by potassium chromate in the presence of $ZnSO_4$ is ideally reversible. The rate of catalysis and hence of the concentration of the active intermediate obtained under these conditions is directly proportional to the product of the available substrate and to the square root of the catalyst concentration. The possible composition of the intermediate product has been suggested.

In sufficiently acid media the rate of catalysis of H_2O_2 by potassium chromate is in reverse relation to f_{ZnSO_4} and to $[H^+]$.

It was found that the activating effect of zinc sulfate is higher than that of cadmium sulfate.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

МЕТОДЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ПЯТЕРНЫХ СИСТЕМ ПО ДАННЫМ ДЛЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ. II

С. Д. Громаков

В предыдущей статье [1] были рассмотрены пятерные взаимные системы с растворителем. Теперь будут рассмотрены методы расчета свойств пятерных взаимных систем, включающих в свой состав восемь и девять веществ, которые кратко записываются символическими формулами:

$$\left.\begin{array}{l}\text{A, B, C, D // U, W}\\ \text{A, B // U, W, V, N,}\end{array}\right\} \quad (1)$$

$$\text{A, B, C // U, W, V,} \quad (2)$$

где A, B, C, D — катионы, U, W, V, N — анионы соединений.

Состав пятерных взаимных систем (1), (2) изображается в четырехмерных фигурах (симплексах) соответственно с восемью (1) и девятью (2) независимыми вершинами. Различным приемам изображения состава пятерных взаимных систем (1), (2) будут соответствовать и различные варианты методов расчета свойств пятерных систем по данным для двойных систем. Пятерные взаимные системы (1) вполне аналогичны; поэтому конкретизируем расчеты относительно первой из них, именно A, B, C, D // U, W.

Пятерные взаимные системы A, B, C, D // U, W

В состав данной пятерной системы входят следующие более простые системы (в сокращенном обозначении)

Четверные		Тройные			
A, B, C // U, W;	(3)	A, B // U, W;	(9)	AU — BU — CU ;	(15)
A, B, D // U, W;	(4)	B, C // U, W;	(10)	AU — BU — DU ;	(16)
B, C, D // U, W;	(5)	A, C // U, W;	(11)	BU — CU — DU ;	(17)
A, C, D // U, W;	(6)	A, D // U, W;	(12)	AU — CU — DU ;	(18)
A, B, C, D // U;	(7)	C, D // U, W;	(13)	AW — BW — CW;	(19)
A, B, C, D // W,	(8)	B, D // U, W;	(14)	AW — BW — DW;	(20)
				BU — CW — DW;	(21)
				AU — CW — DW;	(22)

Двойных систем — 16, унарных — 8; подробнее о них будет сказано ниже. Обратимся к выводу уравнения, выражающего состав пятерной взаимной системы (1). Как и прежде [1], условимся круглыми и квадратными скобками обозначать концентрации веществ, равные, соответственно, одному молю и мольным долям. Состав любой фигуративной точки всегда будем принимать равным одному молю.

На рис. 1 дана перспективная проекция симплекса в трехгранную призму состава четверной системы (3) с координатными осями x, y, z.

Уравнение, выражающее состав любой фигуративной точки g (рис. 1), составим следующим образом.

Как показано на рис. 1, проведем четверной разрез $abcd$ при заданном значении z. Напишем уравнения, выражающие состав в двойных

истемах с одноименными катионами для точек a, b, c, d, именно:

$$a = (1-z)(\mathrm{AU}) + z(\mathrm{AW}); \quad (23) \qquad c = (1-z)(\mathrm{CU}) + (\mathrm{CW}); \quad (25)$$

$$b = (1-z)(\mathrm{BU}) + z(\mathrm{BW}); \quad (24) \qquad d = (1-z)(\mathrm{DU}) + (\mathrm{DW}). \quad (26)$$

Сечение симплекса при $z = \mathrm{const}$ дает нам правильный тетраэдр состава, в вершинах которого расположены двойные смеси a, b, c, d (рис. 2).

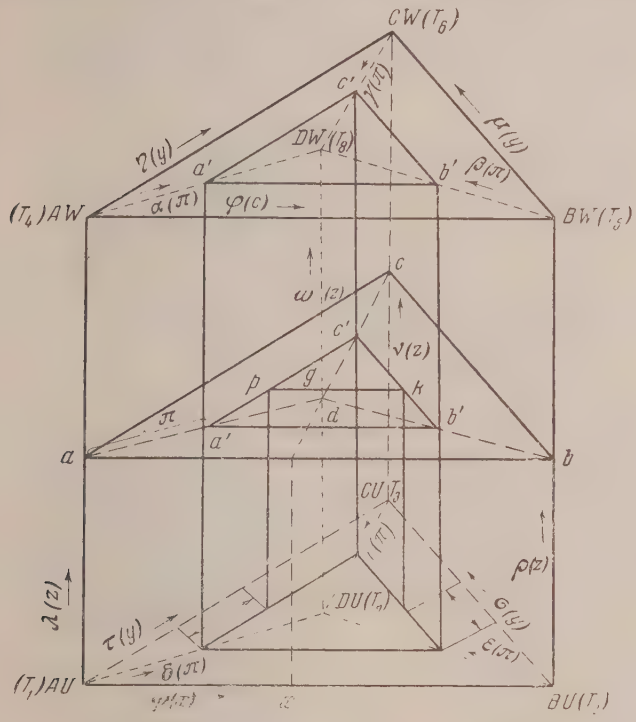


Рис. 1

Далее, проводя сечение при $\pi = \mathrm{const}$, получим тройной разрез a', b', c'. Определим состав, отвечающий фигуративным точкам a', b', c', через a, b, c, d:

$$a' = (1-\pi)\,a + \pi d; \quad (27) \qquad c' = (1-\pi)\,c + \pi d. \quad (29)$$

$$b' = (1-\pi)\,b + \pi d; \quad (28)$$

Затем, исходя из составов a', b', c', получаем P, K [в (30), (31)], а из последних — искомый состав g. Составление таких соотношений подробно описано в статье о четверных системах [2], поэтому ограничимся приведением окончательных уравнений, именно:

для составов P и K от составов a', b', c' —

$$P = \frac{1-y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\,a' + \frac{y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\,c'; \quad (30): \qquad K = \frac{1-y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\,b' + \frac{y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\,c' \quad (31)$$

и для искомого состава g от составов P и K будет

$$g = \frac{1-x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-y-\frac{\pi}{2}}\,P + \frac{x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-y-\frac{\pi}{2}}\,K. \quad (32)$$

После подстановки в уравнение (32) значений из уравнений (23)—(31) получим уравнение, выражающее состав пятерной взаимной системы из восьми веществ:

$$g=\left(1-x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)(1-z)(\mathrm{AU})+\left(1-x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)z(\mathrm{AW})+$$
$$+\left(x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)(1-z)(\mathrm{BU})+\left(x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)z(\mathrm{BW})+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)(1-z)(\mathrm{CU})+$$
$$+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)z(\mathrm{CW})+(1-z)\pi(\mathrm{DU})+z\pi(\mathrm{DW}). \qquad (33)$$

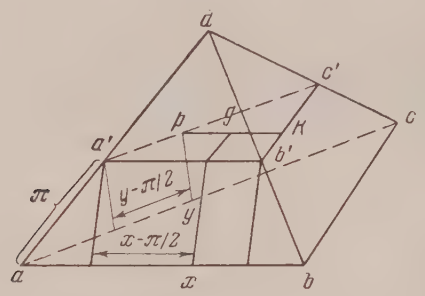


Рис. 2

В мольных долях концентрации веществ запишутся так:

$$\left.\begin{array}{ll}
[\mathrm{AU}]=\left(1-x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)(1-z); & [\mathrm{CU}]=\left(y-\frac{\pi}{2}\right)(1-z),\\
[\mathrm{AW}]=\left(1-x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)z; & [\mathrm{CW}]=\left(y-\frac{\pi}{2}\right)z;\\
[\mathrm{BU}]=\left(x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)(1-z); & [\mathrm{DU}]=(1-z)\pi;\\
[\mathrm{BW}]=\left(y-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)z; & [\mathrm{DW}]=z\pi.
\end{array}\right\} \qquad (34)$$

Из уравнения (33) получим уравнения, выражающие состав четверных систем (3)—(8); разрешая его, т. е. уравнение (33) при

$$\left.\begin{array}{lll}
\pi=0; & x=\frac{y}{2}+\frac{\pi}{4}; & x=1-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4};\\
y=\frac{\pi}{2}; & z=0; & z=1,
\end{array}\right\} \qquad (35)$$

соответственно значениям (35), получим

для системы (3):

$$g=\left(1-y-\frac{y}{2}\right)(1-z)(\mathrm{AU})+\left(1-y-\frac{y}{2}\right)z(\mathrm{AW})+$$
$$+\left(x-\frac{y}{2}\right)(1-z)(\mathrm{BU})+\left(x-\frac{y}{2}\right)z(\mathrm{BW})+y(1-z)(\mathrm{CU})+yz(\mathrm{CW}); \qquad (36)$$

для системы (6):

$$g=\left(1-y-\frac{\pi}{2}\right)(1-z)(\mathrm{AU})+\left(1-y-\frac{\pi}{2}\right)z(\mathrm{AW})+$$
$$+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)(1-z)(\mathrm{CU})+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)z(\mathrm{CW})+(1-z)\pi(\mathrm{DU})+z\pi(\mathrm{DW}); \qquad (37)$$

для системы (5)

$$g=\left(1-y-\frac{\pi}{2}\right)(1-z)(\mathrm{BU})+\left(1-y-\frac{\pi}{2}\right)z(\mathrm{BW})+$$
$$+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)(1-z)(\mathrm{CU})+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)z(\mathrm{CW})+(1-z)\pi(\mathrm{DU})+z\pi(\mathrm{DW}); \quad (38)$$

для системы (4)

$$g=\left(1-x-\frac{\pi}{2}\right)(1-z)(\mathrm{AU})+\left(1-x-\frac{\pi}{2}\right)z(\mathrm{AW})+$$
$$+\left(x-\frac{\pi}{2}\right)(1-z)(\mathrm{BU})+\left(x-\frac{\pi}{2}\right)z(\mathrm{BW})+(1-z)\pi(\mathrm{DU})+z\pi(\mathrm{DW}); \quad (39)$$

для системы (7)

$$g=\left(1-x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)(\mathrm{AU})+\left(x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)(\mathrm{BU})+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{CU})+\pi(\mathrm{DU}); \quad (40)$$

для системы (8)

$$g=\left(1-x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)(\mathrm{AW})+\left(x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)(\mathrm{BW})+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{CW})+\pi(\mathrm{DW}); \quad (41)$$

Для получения уравнений состава для тройных систем (9)—(22) необходимо общее уравнение (33) разрешить при двух фиксированных значениях координат. В табл. 1 приведены значения для x, y, z, π, при которых из уравнения (33) мы получаем уравнения состава тройных систем (9)—(22). В этой же таблице приведены данные и для четверных систем (3)—(8), определяемые условием (35). Итак, разрешая уравнение (33) соответственно значениям x, y, z, π, указанным по номерам строк от 7 до 20, получим следующие уравнения состава для тройных систем.

Для тройной взаимной системы (9):

$$g=(1-x)(1-z)(\mathrm{AU})+(1-x)z(\mathrm{AW})+x(1-z)(\mathrm{BU})+xz(\mathrm{BW}); \quad (42)$$

для (11):

$$g=(1-y)(1-z)(\mathrm{AU})+(1-y)z(\mathrm{AW})+y(1-z)(\mathrm{CU})+yz(\mathrm{CW}); \quad (43)$$

для (10):

$$g=(1-y)(1-z)(\mathrm{BU})+(1-y)z(\mathrm{BW})+y(1-z)(\mathrm{CU})+yz(\mathrm{CW}); \quad (44)$$

для (12):

$$g=(1-\pi)(1-z)(\mathrm{AU})+(1-\pi)z(\mathrm{AW})+\pi(1-z)(\mathrm{DU})+\pi z(\mathrm{DW}); \quad (45)$$

для (13):

$$g=(1-\pi)(1-z)(\mathrm{CU})+(1-\pi)z(\mathrm{CW})+\pi(1-z)(\mathrm{DU})+\pi z(\mathrm{DW}); \quad (46)$$

для (14):

$$g=(1-\pi)(1-z)(\mathrm{BU})+(1-\pi)z(\mathrm{BW})+\pi(1-z)(\mathrm{DU})+\pi z(\mathrm{DW}); \quad (47)$$

Для тройной системы (15):

$$g=\left(1-x-\frac{y}{2}\right)(\mathrm{AU})+\left(x-\frac{y}{2}\right)(\mathrm{BU})+y(\mathrm{CU}); \quad (48)$$

для (17):

$$g=\left(1-y-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{BU})+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{CU})+\pi(\mathrm{DU}); \quad (49)$$

для (18):

$$g=\left(1-y-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{AU})+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{CU})+\pi(\mathrm{DU}); \quad (50)$$

для (16):

$$g=\left(1-x-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{AU})+\left(x-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{BU})+\pi(\mathrm{DU}); \tag{51}$$

для (19):

$$g=\left(1-x-\frac{y}{2}\right)(\mathrm{AW})+\left(x-\frac{y}{2}\right)(\mathrm{BW})+y(\mathrm{CW}); \tag{52}$$

Таблица 1

№	Системы		Координаты x	y	z	π	Уравнение состава (g)	Уравнение свойства (t)
	Четверные							
1	A,B,C // U,W	(3)	—	—	—	0	(36)	(82)
2	A,C,D // U,W	(6)	$y/2+\pi/4$	—	—	—	(37)	(75)
3	B,C,D // U,W	(5)	$1-y/2-\pi/4$	—	—	—	(38)	(74)
4	A,B,D // U,W	(4)	—	$\pi/2$	—	—	(39)	(73)
5	A,B,C,D // U	(7)	—	—	0	—	(40)	(84)
6	A,B,C,D // W	(8)	—	—	1	—	(41)	(85)
	Тройные							
7	A,B // U,W	(9)	—	0	—	0	(42)	—
8	A,C // U,W	(11)	$y/2+\pi/4$	—	—	0	(43)	—
9	B,C // U,W	(10)	$1-y/2-\pi/4$	—	—	0	(44)	—
10	A,D // U,W	(12)	$y/2+\pi/4$	$\pi/2$	—	—	(45)	—
11	C,D // U,W	(13)	$1-y/2-\pi/4$	$1-\pi/2$	—	—	(46)	—
12	B,D // U,W	(14)	$1-y/2-\pi/4$	$\pi/2$	—	—	(47)	—
13	AU — BU — CU	(15)	$y/2+\pi/4$	—	—	0	(48)	—
14	BU — CU — DU	(17)	$1-y/2-\pi/4$	—	0	—	(49)	—
15	AU — CU — DU	(18)	$y/2+\pi/4$	—	0	—	(50)	—
16	AU — BU — DU	(16)	—	$\pi/2$	0	—	(51)	—
17	AW — BW — CW	(19)	—	—	1	0	(52)	—
18	BW — CW — DW	(21)	$1-y/2-\pi/4$	—	1	0	(53)	—
19	AW — CW — DW	(22)	$y/2+\pi/4$	—	1	—	(54)	—
20	AW — BW — DW	(20)	—	$\pi/2$	1	—	(55)	—
	Двойные							
21	AU — BU	(56)	—	0	0	0	(56)	$t=\psi(x)$
22	AU — CU	(57)	$y/2$	—	0	0	(57)	$t=\tau(y)$
23	BU — CU	(58)	$1-y/2$	—	0	0	(58)	$t=\sigma(y)$
24	AW — BW	(59)	—	0	1	0	(59)	$t=\varphi(x)$
25	AW — CW	(60)	$y/2$	—	1	0	(60)	$t=\eta(y)$
26	BW — CW	(61)	$1-y/2$	—	1	0	(61)	$t=\mu(y)$
27	AU — AW	(62)	0	0	—	0	(62,23)	$t=\lambda(z)$
28	BU — BW	(63)	1	0	—	0	(63,24)	$t=\rho(z)$
29	CU — CW	(64)	1/2	1	—	0	(64,25)	$t=\nu(z)$
30	AU — DU	(65)	$\pi/2$	$\pi/2$	0	—	(65)	$t=\delta(\pi)$
31	CU — DU	(66)	1/2	$1-\pi/2$	0	—	(66)	$t=\iota(\pi)$
32	BU — DU	(67)	$1-\pi/2$	$\pi/2$	0	—	(67)	$t=\varepsilon(\pi)$
33	AW — DW	(68)	$\pi/2$	$\pi/2$	1	—	(68)	$t=\alpha(\pi)$
34	CW — DW	(69)	1/2	$1-\pi/2$	1	—	(69)	$t=\gamma(\pi)$
35	BW — DW	(70)	$1-\pi/2$	$\pi/2$	1	—	(70)	$t=\beta(\pi)$
36	DU — DW	(71)	1/2	$\pi/2$	—	1	(71),(26)	$t=\omega(z)$
	Унарные							
37	AU		0	0	0	0	—	$t=T_1$
38	BU		1	0	0	0	—	$t=T_2$
39	CU		1/2	1	0	0	—	$t=T_3$
40	DU		1/2	1/2	0	1	—	$t=T_7$
41	AW		1/0	0	1	0	—	$t=T_4$
42	BW		1	0	1	0	—	$t=T_5$
43	CW		1/2	1	1	0	—	$t=T_6$
44	DW		1/2	1/2	1	1	—	$t=T_8$

для (21):

$$g=\left(1-y-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{BW})+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{CW})+\pi\,(\mathrm{DW}); \qquad (53)$$

для (22):

$$g=\left(1-y-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{AW})+\left(y-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{CW})+\pi\,(\mathrm{DW}); \qquad (54)$$

для (20):

$$g=\left(1-x-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{AW})+\left(x-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{BW})+\pi\,(\mathrm{DW}). \qquad (55)$$

Далее, разрешая уравнение (33) относительно фиксированных значений x, y, z, π, как это указано в строках табл. 1 за номерами 21—36, получим уравнения состава для двойных систем, занумерованных в таблице от 56 до 71, именно:

$g=(1-x)(\mathrm{AU})+x(\mathrm{BU})$;	(56)	$g=(1-z)(\mathrm{CU})+z(\mathrm{CW})$;	(64), (25)
$g=(1-y)(\mathrm{AU})+y(\mathrm{CU})$;	(57)	$g=(1-\pi)(\mathrm{AU})+\pi(\mathrm{DU})$;	(65)
$g=(1-y)(\mathrm{BU})+y(\mathrm{CU})$;	(58)	$g=(1-\pi)(\mathrm{CU})+\pi(\mathrm{DU})$;	(66)
$g=(1-x)(\mathrm{AW})+x(\mathrm{BW})$;	(59)	$g=(1-\pi)(\mathrm{BU})+\pi(\mathrm{DU})$;	(67)
$g=(1-y)(\mathrm{AW})+y(\mathrm{CW})$;	(60)	$g=(1-\pi)(\mathrm{AW})+\pi(\mathrm{DW})$;	(68)
$g=(1-y)(\mathrm{BW})+y(\mathrm{CW})$;	(61)	$g=(1-\pi)(\mathrm{CW})+\pi(\mathrm{DW})$;	(69)
$g=(1-z)(\mathrm{AU})+z(\mathrm{AW})$;	(62),(23)	$g=(1-\pi)(\mathrm{BW})+\pi(\mathrm{DW})$;	(70)
$g=(1-z)(\mathrm{BU})+z(\mathrm{BW})$;	(63),(24)	$g=(1-z)(\mathrm{DU})+z(\mathrm{DW})$.	(71), (26)

Вершины симплекса состава, отвечающие чистым веществам, получим при разрешении уравнения состава (33) относительно значений x, y, z, π, указанных в строках 37—44 (табл. 1).

Прежде чем перейти к получению уравнения гиперповерхности свойства (уравнение «состав — свойство»), на основе кривых свойства двойных систем заданных функциями, представленными на рис. 1 и повторенными в строках 21—36 табл. 1, запишем кривые свойства двойных систем в четырехмерной системе координат:

$$T_1T_2\begin{cases} t=\psi(x)\\ y=0\\ z=0\\ \pi=0\end{cases};\quad T_1T_3\begin{cases} t=\tau(y)\\ x=\frac{y}{2}\\ z=0\\ \pi=0\end{cases};\quad T_2T_3\begin{cases} t=\sigma(y)\\ x=1-\frac{y}{2}\\ z=0\\ \pi=0\end{cases};$$

$$T_4T_5\begin{cases} t=\varphi(x)\\ y=0\\ z=1\\ \pi=0\end{cases},\quad T_4T_6\begin{cases} t=\eta(y)\\ x=\frac{y}{2}\\ z=1\\ \pi=0\end{cases};\quad T_5T_6\begin{cases} t=\mu(y)\\ x=1-\frac{y}{2}\\ z=1\\ \pi=0\end{cases};$$

$$T_1T_4\begin{cases} t=\lambda(z)\\ x=0\\ y=0\\ \pi=0\end{cases};\quad T_2T_5\begin{cases} t=\rho(z)\\ x=1\\ y=0\\ \pi=0\end{cases};\quad T_3T_6\begin{cases} t=\nu(z)\\ x=\frac{1}{2}\\ y=1\\ \pi=0\end{cases};$$

$$T_1T_7\begin{cases} t=\delta(\pi) \\ x=\frac{\pi}{2} \\ y=\frac{\pi}{2} \\ z=0 \end{cases};\quad T_3T_7\begin{cases} t=\iota(\pi) \\ x=\frac{1}{2} \\ y=1-\frac{\pi}{2} \\ z=0 \end{cases};\quad T_2T_7\begin{cases} t=\varepsilon(\pi) \\ x=1-\frac{\pi}{2} \\ y=\frac{\pi}{2} \\ z=0 \end{cases}$$

$$T_4T_8\begin{cases} t=\alpha(\pi) \\ x=\frac{\pi}{2} \\ y=\frac{\pi}{2} \\ z=1 \end{cases};\quad T_6T_8\begin{cases} t=\gamma(\pi) \\ x=\frac{1}{2} \\ y=1-\frac{\pi}{3} \\ z=1 \end{cases};\quad T_5T_8\begin{cases} t=\beta(\pi) \\ x=1-\frac{\pi}{2} \\ y=\frac{\pi}{2} \\ z=1 \end{cases};$$

$$T_7T_8\begin{cases} t=\omega(z) \\ x=\frac{1}{2} \\ y=\frac{\pi}{2} \\ \pi=1 \end{cases}. \tag{72}$$

В пятерной взаимной системе (1) из шести четверных систем (2) — (8) три системы (4), (5), (6) являются независимыми в том смысле, что определенным комбинированием их можно получить пятерную систему (1).

Это положение справедливо и относительно уравнений состава (37), (38), (39), исходя из которых определенным комбинированием можно получить уравнение состава (33) для пятерной системы (1) и относительно уравнения гиперповерхности свойства. Поскольку все эти выкладки совершенно аналогичны, сделаем это непосредственно для составления уравнения гиперповерхности свойства пятерной системы (1).

Уравнения гиперповерхности свойства для четверных взаимных систем (4), (5), (6) соответственно будут [2]:

$$\begin{aligned} t = Q_1(x,\ z,\ \pi) \equiv \{&[\psi(x)+\lambda(z)-T_1]+x[\rho(z)-\lambda(z)+T_1-T_2]+ \\ &+z[\varphi(x)-\psi(x)+T_1-T_4]+xz[T_2+T_4-T_1-T_5]\}+ \\ +\frac{1-x-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\Bigg\{&[\delta(\pi)+\lambda(z)-T_1]+\pi[\omega(z)-\lambda(z)+T_1-T_7]+ \\ &+z[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_4]+\pi z[T_4-T_7-T_1-T_8]- \\ &-\left[\psi\left(\frac{\pi}{2}\right)+\lambda(z)-T_1\right]-\frac{\pi}{2}[\rho(z)-\lambda(z)+T_1-T_2]- \\ &-z\left[\varphi\left(\frac{\pi}{2}\right)-\psi\left(\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_4\right]-\frac{\pi z}{2}[T_2+T_4-T_1-T_5]\Bigg\}+ \\ +\frac{x-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\Bigg\{&[\varepsilon(\pi)+\rho(z)-T_2]+\pi[\omega(z)-\rho(z)+T_2-T_7]+ \\ &+z[\beta(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_2-T_5]+\pi z[T_5+T_7-T_2-T_8]- \\ &-\left[\psi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+\lambda(z)-T_1\right]-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)[\rho(z)-\lambda(z)+ \\ &+T_1-T_2]-z\left[\varphi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)-\psi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_4\right]- \\ &-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)z[T_2+T_4-T_1-T_5]\Bigg\}; \end{aligned} \tag{73}$$

$$t = Q_2(y, z, \pi) \equiv \{[\sigma(y) + \rho(z) - T_2] + y[\nu(z) - \rho(z) + T_2 - T_3] + z[\mu(y) - \sigma(y) + T_2 - T_5] + yz[T_3 + T_5 - T_2 - T_6]\} +$$

$$+ \frac{1 - y - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi} \left\{ \begin{array}{c} [\varepsilon(\pi) + \rho(z) - T_2] + \pi[\omega(z) + \rho(z) + T_2 - T_7] + \\ + z[\alpha(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_5] + \pi z[T_5 + T_7 - T_2 - T_8] - \\ - \left[\sigma\left(\frac{\pi}{2}\right) + \rho(z) - T_2\right] - \frac{\pi}{2}[\nu(z) - \rho(z) + T_2 - T_3] - \\ - z\left[\mu\left(\frac{\pi}{2}\right) - \sigma\left(\frac{\pi}{2}\right) + T_2 - T_5\right] - \frac{\pi z}{2}[T_3 + T_5 - T_2 - T_6] \end{array} \right\} +$$

$$+ \frac{y - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi} \left\{ \begin{array}{c} [\iota(\pi) + \nu(z) - T_3] + \pi[\omega(z) - \nu(z) + T_3 - T_7] + \\ + z[\gamma(\pi) - \iota(\pi) + T_3 - T_6] + \pi z[T_6 + T_7 - T_3 - T_8] - \\ - \left[\sigma\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + \rho(z) - T_2\right] - \frac{\pi}{2}[\nu(z) - \rho(z) + T_2 - T_3] - \\ - z[\mu(y) - \sigma(y) + T_2 - T_5] - \frac{\pi z}{2}[T_3 + T_5 - T_2 - T_6] \end{array} \right\}; \quad (74)$$

$$t = Q_3(y, z, \pi) \equiv \{[\tau(y) + \lambda(z) - T_1] + y[\nu(z) - \lambda(z) + T_1 - T_3] + z[\eta(y) - \tau(y) + T_1 - T_4] + yz[T_3 + T_4 - T_1 - T_6]\} +$$

$$+ \frac{1 - y - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi} \left\{ \begin{array}{c} [\delta(\pi) + \lambda(z) - T_1] + \pi[\omega(z) - \lambda(z) + T_1 - T_7] + \\ + z[\alpha(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_4] + \pi z[T_4 + T_7 - T_1 - T_8] - \\ - \left[\tau\left(\frac{\pi}{2}\right) + \lambda(z) - T_1\right] - \frac{\pi}{2}[\nu(z) - \lambda(z) + T_1 - T_3] - \\ - z\left[\eta\left(\frac{\pi}{2}\right) - \tau\left(\frac{\pi}{2}\right) + T_1 - T_4\right] - \frac{\pi z}{2}[T_3 + T_4 - T_1 - T_6] \end{array} \right\} +$$

$$+ \frac{y - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi} \left\{ \begin{array}{c} [\iota(\pi) + \nu(z) - T_3] + \pi[\omega(z) - \nu(z) + T_3 - T_7] + \\ + z[\gamma(\pi) - \iota(\pi) + T_3 - T_6] + \pi z[T_6 + T_7 - T_3 - T_8] - \\ - \tau\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + \lambda(z) - T_1\Big] - \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)[\nu(z) - \lambda(z) + \\ + T_1 - T_3] - z\left[\eta\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) - \right. \\ \left. - \mu\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + T_1 - T_4\right] - \left(1 - \frac{\pi}{2}\right) z[T_3 + T_4 - T_1 - T_6] \end{array} \right\}; \quad (75)$$

Четверные системы (4), (5), (6), свойства которых описываются уравнениями (73), (74), (75), в остове призмы состава четверной системы (3) (рис. 1) расположены своими основаниями по трем граням призмы. Если произвести сечение симплекса плоскостью *abc* (при $z = \text{const}$), то в этом сечении получим тетраэдр состава (рис. 2), в вершинах которого располагаются смеси *a*, *b*, *c*, *d* (23) — (26). Следовательно, функции (73), (74), (75) компонуем так же, как это нами дано для четверных систем, изображаемых в тетраэдре [2], именно:

$$t = \Gamma(x, y, z, \pi) \equiv Q_1(x, z, \pi) + \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}}{1 - y - \frac{\pi}{2}}[Q_2(y, z, \pi) - Q_1(x_1, z, \pi) +$$

$$+ \frac{1 - x - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}}{1 - y - \frac{\pi}{2}}[Q_3(y, z, \pi) - Q_1(x_2, z, \pi). \quad (76)$$

При составлении уравнения (76) мы исходим из того, что уравнение (73), выражающее гиперповерхность свойства в четверной системе (4), приняли за особую образующую гиперповерхности в пятерной системе (1).

Разрешая уравнение (73) при значениях

$$x_1 = \frac{y}{2} + \frac{\pi}{4}\,;\; x_2 = 1 - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}\,, \tag{77}$$

получим частные выражения функции (73), фигурирующей в уравнении (76);

$$\begin{aligned} t = Q_1(x_1, z, \pi) \equiv \Big\{\Big[\psi\Big(\frac{y}{2} + \frac{\pi}{4}\Big) + \lambda(z) - T_1\Big] + \\ + \Big(\frac{y}{2} + \frac{\pi}{4}\Big)[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] + z\Big[\varphi\Big(\frac{y}{2} + \frac{\pi}{4}\Big) - \psi\Big(\frac{y}{2} + \frac{\pi}{4}\Big) + \\ + T_1 - T_4\Big] + \Big(\frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}\Big) z[T_2 + T_4 - T_1 - T_5)\Big]\Big\} + \\ - \frac{\frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{c} [\delta(\pi) + \lambda(z) - T_1] + \pi[\omega(z) - \lambda(z) + T_1 - T_7] + \\ - z[\alpha(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_4] + \pi z[T_4 + T_7 - T_1 - T_8] - \\ - \Big[\psi\Big(\frac{\pi}{2}\Big) + \lambda(z) - T_1\Big] - \frac{\pi}{2}[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] - \\ - z\Big[\varphi\Big(\frac{\pi}{2}\Big) - \psi\Big(\frac{\pi}{2}\Big) + T_1 - T_4\Big] - \frac{\pi z}{2}[T_2 + T_4 - T_1 - T_5] \end{array}\right\} + \\ + \frac{1 - \frac{y}{2} - \frac{3}{4}\pi}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{c} [\varepsilon(\pi) + \rho(z) - T_2] + \pi[\omega(z) - \rho(z) + T_2 - T_7] + \\ + z[\beta(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_5] + \pi z[T_5 - T_7 - T_2 - \\ - T_8] - \Big[\psi\Big(1 - \frac{\pi}{2}\Big) + \lambda(z) - T_1\Big] - \Big(1 - \frac{\pi}{2}\Big) \times \\ \times [\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] - z\Big[\varphi\Big(1 - \frac{\pi}{2}\Big) - \\ - \psi\Big(1 - \frac{\pi}{2}\Big) + T_1 - T_4\Big] - \Big(1 - \frac{\pi}{2}\Big) z[T_2 + T_4 - T_1 - T_5] \end{array}\right\}; \end{aligned} \tag{78}$$

$$\begin{aligned} t = Q_2(x_2, z, \pi) \equiv \Big\{\Big[\psi\Big(1 - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}\Big) + \lambda(z) - T_1\Big] + \\ + \Big(1 - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}\Big)[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] + z\Big[\varphi\Big(1 - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}\Big) - \\ - \psi\Big(1 - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}\Big) + T_1 - T_4\Big] + \Big(1 - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}\Big) z[T_2 + T_4 - T_1 - T_5]\Big\} + \\ + \frac{1 - \frac{y}{2} - \frac{3}{4}\pi}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{c} [\delta(\pi) + \lambda(z) - T_1] + \pi[\omega(z) - \lambda(z) + T_1 - T_7] + \\ + z[\alpha(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_4] + \pi z[T_4 + T_7 - T_1 - T_8] - \\ - \psi\Big(\frac{\pi}{2}\Big) + \lambda(z) - T_1\Big] - \frac{\pi}{2}[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] - \\ - z\Big[-\varphi\Big(\frac{\pi}{2}\Big) - \psi\Big(\frac{\pi}{2}\Big) + T_1 - T_4\Big] - \frac{\pi z}{2}[T_2 + T_4 - T_1 - T_5] \end{array}\right\} + \\ + \frac{\frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{c} [\varepsilon(\pi) + \rho(z) - T_2] + \pi[\omega(z) - \rho(z) + T_2 - T_7] + \\ z[\beta(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_5] + \pi z[T_5 + T_7 - T_2 - T_8] - \\ - \Big[\psi\Big(1 - \frac{\pi}{2}\Big) + \lambda(z) - T_1\Big] - \\ - \Big(1 - \frac{\pi}{2}\Big)[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] - z\Big[\varphi\Big(1 - \frac{\pi}{2}\Big) - \\ - \psi\Big(1 - \frac{\pi}{2}\Big) + T_1 - T_4] - \Big(1 - \frac{\pi}{2}\Big) z[T_2 + T_4 - T_1 - T_5] \end{array}\right\}. \end{aligned} \tag{79}$$

Наконец, подставляя в уравнение (76) значения из уравнений (73), (74), (75), (78), (79), получим искомое уравнение гиперповерхности свойства пятимерного измерения (80), при помощи которого можно рассчитать свойства пятерных взаимных систем по данным для двойных систем.

$$t = \Gamma(x, y, z, \pi) \equiv Q_1(x, z, \pi) + \frac{x - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}}{1 - y - \frac{\pi}{2}} [Q_2(y, z, \pi) - Q_1(x_2, z, \pi)] +$$

$$+ \frac{1 - x - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}}{1 - y - \frac{\pi}{2}} [Q_3(y, z, \pi) - Q_1(x_1, z, \pi)] =$$

$$= \left| \begin{array}{l} \{[\psi(x) + \lambda(z) - T_1] + x[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] + \\ + z[\varphi(x) - \psi(x) + T_1 - T_4] + xz[T_2 + T_4 - T_1 - T_5]\} + \\ + \frac{1 - x - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi} \left\{ \begin{array}{c} [\delta(\pi) + \lambda(z) - T_1] + \pi[\omega(z) - \lambda(z) + \\ T_1 - T_7] + z[\alpha(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_4] + \\ + \pi z[T_4 + T_7 - T_1 - T_8] - \\ -\psi\left(\frac{\pi}{2}\right) + \lambda(z) - T_1\Big] - \frac{\pi}{2}[\rho(z) - \lambda(z) + \\ + T_1 - T_2] - z\left[\varphi\left(\frac{\pi}{2}\right) - \psi\left(\frac{\pi}{2}\right) + T_1 - T_4\right] - \\ - \frac{\pi z}{2}[T_2 + T_4 - T_1 - T_5] \end{array} \right\} + \\ + \frac{x - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi} \left\{ \begin{array}{c} [\varepsilon(\pi) + \rho(z) - T_2] + \pi[\omega(z) - \\ -\rho(z) + T_2 - T_7] + z[\beta(\pi) - \varepsilon(\pi) + \\ + T_2 - T_5] + \pi z[T_5 + T_7 - T_2 - T_8] - \\ -\left[\psi\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + \lambda(z) - T_1\right] - \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)[\rho(z) - \\ -\lambda(z) + T_1 - T_2] - z\left[\varphi\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) - \psi\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + \right. \\ \left. + T_1 - T_4\right] - \left(1 - \frac{\pi}{2}\right) z[T_2 + T_4 - T_1 - T_5] \end{array} \right\} \end{array} \right| +$$

$$\left| \begin{array}{l} \{[\sigma(y) + \rho(z) - T_2] + y[\nu(z) - \rho(z) + T_2 - T_3] + \\ + z[\mu(y) - \sigma(y) + T_2 - T_5] + yz[T_3 + T_5 - T_2 - T_6]\} + \\ + \frac{1 - y - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi} \left\{ \begin{array}{c} [\varepsilon(\pi) + \rho(z) - T_2] + \pi[\omega(z) - \\ -\rho(z) + T_2 - T_7] + z[\beta(\pi) - \\ -\varepsilon(\pi) + T_2 - T_5] + \\ + \pi z[T_5 + T_7 - T_2 - T_8] - \\ -\left[\sigma\left(\frac{\pi}{2}\right) + \rho(z) - T_2\right] - \\ -\frac{\pi}{2}[\nu(z) - \rho(z) + T_2 - T_3] - \\ -z\left[\mu\left(\frac{\pi}{2}\right) - \sigma\left(\frac{\pi}{2}\right) + T_2 - T_5\right] - \\ -\frac{\pi z}{2}[T_3 + T_5 - T_2 - T_6] \end{array} \right\} \end{array} \right| +$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}
[\iota(\pi)+\nu(z)-T_3]+\pi[\omega(z)- \\
-\nu(z)+T_3-T_7]+z[\gamma(\pi)- \\
-\iota(\pi)+T_3-T_6]+ \\
+\pi z[T_6+T_7-T_3-T_8]- \\
-\left[\sigma\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+\rho(z)-T_2\right]- \\
-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)[\nu(z)-\rho(z)+T_2-T_3]- \\
-z\left[\mu\left(1-\frac{\pi}{2}\right)-\sigma\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+T_2- \right. \\
\left.-T_5\right]-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)z[T_3+T_5-T_2-T_6]
\end{array}\right\}- \\
&+\frac{x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{2}}{1-y-\frac{\pi}{2}}\left\{\left[\psi\left(1-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)+\lambda(z)-T_1\right]-\left[1-\frac{y}{2}- \right.\right. \\
&\left.-\frac{\pi}{4}\right][\rho(z)-\lambda(z)+T_1-T_2]+z\left[\varphi\left(1-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)- \right. \\
&\left.-\psi\left(1-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)+T_1-T_4\right]+ \\
&\left.+\left(1-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)z[T_2+T_4-T_1-T_5]\right\}- \\
&-\frac{\frac{y}{2}-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}
[\delta(\pi)+\lambda(z)-T_1]+ \\
+\pi[\omega(z)-\lambda(z)+T_1-T_7]+ \\
+z[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_4]+ \\
+\pi z[T_4+T_7-T_1-T_8]- \\
-\left[\psi\left(\frac{\pi}{2}\right)+\lambda(z)-T_1\right]- \\
-\frac{\pi}{2}[\rho(z)-\lambda(z)+T_1-T_2]- \\
-z\left[\varphi\left(\frac{\pi}{2}\right)-\psi\left(\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_4\right]- \\
-\frac{\pi z}{2}[T_2+T_4-T_1-T_5]
\end{array}\right\}- \\
&-\frac{1-\frac{y}{2}-\frac{3}{4}\pi}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}
[\varepsilon(\pi)+\rho(z)-T_2]+\pi[\omega(z)- \\
-\rho(z)+T_2-T_7]+z[\beta(\pi)- \\
-\varepsilon(\pi)+T_2-T_5]+\pi z[T_5+T_7- \\
-T_2-T_8]-\left[\psi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+ \right. \\
\left.+\lambda(z)-T_1\right]-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)[\rho(z)- \\
-\lambda(z)+T_1-T_2]- \\
-z\left[\varphi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)-\psi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+ \right. \\
\left.+T_1-T_4\right]-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)z[T_2+ \\
+T_4-T_1-T_5]
\end{array}\right\}+
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\{[\tau(y)+\lambda(z)-T_1]+y[\nu(z)-\lambda(z)+T_1-T_3]+z[\eta(y)-\\
&-\tau(y)+T_1-T_4]+yz[T_3+T_4-T_1-T_6]\}+\\
&+\frac{1-y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{l}
[\delta(\pi)+\lambda(z)-T_1]+\pi[\omega(z)-\lambda(z)+T_1-\\
-T_7]+z[\alpha(\pi)+\delta(\pi)+T_1-T_4]+\pi z[T_4+\\
+T_7-T_1-T_8]-\left[\tau\left(\frac{\pi}{2}\right)+\lambda(z)-T_1\right]-\\
-\frac{\pi}{2}[\nu(z)-\lambda(z)+T_1-T_3]-z\left[\eta\left(\frac{\pi}{2}\right)-\right.\\
\left.-\tau\left(\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_4\right]-\frac{\pi z}{2}[T_3+T_4-T_1-\\
-T_6]
\end{array}\right\}+\\
&+\frac{y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{l}
[\iota(\pi)+\nu(z)-T_3]+\pi[\omega(z)-\nu(z)+T_3-\\
-T_7]+z[\gamma(\pi)-\iota(\pi)+T_3-T_6]+\pi z[T_6+\\
+T_7-T_3-T_8]-\tau\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+\lambda(z)-T_1\Big]-\\
-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)[\nu(z)-\lambda(z)+T_1-T_3]-\\
-z\left[\eta\left(1-\frac{\pi}{2}\right)-\tau\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_4\right]-\\
-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)z[T_3+T_4-T_1-T_6]
\end{array}\right\}-\\
&-\frac{1-x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-y-\frac{\pi}{2}}\left\{\left[\psi\left(\frac{y}{2}+\frac{\pi}{2}\right)+\lambda(z)-T_1\right]+\left(\frac{y}{2}+\frac{\pi}{4}\right)[\rho(z)-\lambda(z)+\right.\\
&\left.+T_1-T_2]+z\left[\varphi\left(\frac{y}{2}+\frac{\pi}{4}\right)-\psi\left(\frac{y}{2}+\frac{\pi}{4}\right)+T_1-T_4\right]+\right.\\
&\left.+\left(\frac{y}{2}+\frac{\pi}{4}\right)z[T_2+T_4-T_1-T_5]\right\}-\\
&-\frac{1-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{l}
[\delta(\pi)+\lambda(z)-T_1]+\pi[\omega(z)-\lambda(z)+T_1-\\
-T_7]+z[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_4]+\pi z[T_4-\\
-T_7-T_1-T_8]-\left[\psi\left(\frac{\pi}{2}\right)+\lambda(z)-T_1\right]-\\
-\frac{\pi}{2}[\rho(z)-\lambda(z)+T_1-T_2]-z\left[\varphi\left(\frac{\pi}{2}\right)-\right.\\
\left.-\psi\left(\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_4\right]-\frac{\pi z}{2}[T_2+T_4-T_1-\\
-T_5]
\end{array}\right\}-\\
&-\frac{\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{l}
[\varepsilon(\pi)+\rho(z)-T_2]+\pi[\omega(z)-\rho(z)+\\
+T_2-T_7]+z[\beta(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_2-\\
-T_5]+\pi z[T_5+T_7-T_2-T_8]-\left[\psi\left(1-\right.\right.\\
\left.\left.-\frac{\pi}{2}\right)+\lambda(z)-T_1\right]-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)[\rho(z)-\\
-\lambda(z)+T_1-T_2]-z\left[\varphi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)-\psi\left(1-\right.\right.\\
\left.\left.-\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_4\right]-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)z[T_2+T_4-\\
-T_1-T_5]
\end{array}\right\}
\end{aligned}
\tag{80}
$$

Уравнение (80) записано в развернутом виде с сохранением структуры комплектования его из уравнений (73), (74), (75), (78), (79). Такая форма записи уравнения (80) прежде всего удобна для его анализа.

Так, например, разрешая уравнение (80) последовательно при значениях:

$$\pi = 0;\ z = 0;\ z = 1, \tag{81}$$

получим уравнения гиперповерхностей свойства для четверных систем (3), (7), (8):

$$\begin{aligned} t = Q_4(x, y, z) \equiv {} & \{[\psi(x) + \lambda(z) - T_1] + x[\rho(x) - \lambda(z) + T_1 - T_2] + \\ & + z[\varphi(x) - \psi(x) + T_1 - T_4] + xz[T_2 + T_4 - T_1 + T_5]\} + \\ & + \frac{x - \frac{y}{2}}{1 - y} \left\{ \begin{array}{l} [\sigma(y) + \rho(z) - T_2] + y[\nu(z) - \rho(z) + T_2 - T_3] + z[\mu(y) - \\ - \sigma(y) + T_2 - T_5] + yz[T_3 + T_5 - T_2 - T_6] - \\ \quad - \left[\psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + \lambda(z) - T_1\right] - \left(1 - \frac{y}{2}\right)[\rho(z) - \\ - \lambda(z) + T_1 - T_2] - z\left[\varphi\left(1 - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}\right) - \psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + \right. \\ \quad \left. - T_1 - T_4\right] - \left(1 - \frac{y}{2}\right) z[T_2 + \\ \quad + T_4 - T_1 - T_5] \end{array} \right\} + \\ & + \frac{1 - x - \frac{y}{2}}{1 - y} \left\{ \begin{array}{l} [\tau(y) + \lambda(z) - T_1] + y[\nu(z) - \lambda(z) + T_1 - T_3] + z[\eta(y) - \\ - \tau(y) + T_1 - T_4] + yz[T_3 - T_4 - T_1 - T_6] - \\ \quad - \left[\psi\left(\frac{y}{2}\right) + \lambda(z) - T_1\right] - \left(\frac{y}{2}\right)[\rho(z) - \lambda(z) + \\ \quad + T_1 - T_2] - z\left[\varphi\left(\frac{y}{2}\right) - \psi\left(\frac{y}{2}\right) + \right. \\ \quad \left. + T_1 - T_4\right] - \left(\frac{y}{2} + \frac{\pi}{4}\right) z[T_2 + T_4 - T_1 - T_5] \end{array} \right\} \end{aligned} \tag{82}$$

Как при получении уравнения (82) из (80), а также и при других значениях (81), необходимо исходить из ниже приводимых равенств, вытекающих из значений для унарных систем (табл. 1, строки 37—44, также из построения на рис. 1);

$$\begin{aligned} & \psi(0) = \tau(0) = \lambda(0) = \delta(0) = T_1;\ \varphi(1) = \mu(0) = \rho(1) = \beta(0) = T_5; \\ & \varphi(1) = \sigma(0) = \rho(0) = \varepsilon(0) = T_2;\ \eta(1) = \mu(1) = \nu(1) = \gamma(0) = T_6; \\ & \tau(1) = \sigma(1) = \nu(0) = \iota(0) = T_3;\ \delta(1) = \varepsilon(1) = \iota(1) = \omega(0) = T_7; \\ & \varphi(0) = \eta(0) = \lambda(1) = \alpha(0) = T_4\ \omega(1) = \alpha(1) = \beta(1) = \gamma(1) = T_8; \end{aligned} \tag{83}$$

$$\begin{aligned} t = \Phi_1, (x, y, \pi) \equiv {} & \left\{ \psi(x) + \frac{1 - x - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi}\left[\delta(\pi) - \psi\left(\frac{\pi}{2}\right)\right] + \right. \\ & \left. + \frac{x - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi}\left[\varepsilon(\pi) - \psi\left(1 - \frac{\pi}{2}\right)\right]\right\} + \end{aligned}$$

$$
\frac{x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-y-\frac{\pi}{2}}\left\{\begin{array}{l}
\sigma(y)+\frac{1-y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left[\varepsilon(\pi)-\sigma\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]+\frac{x-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left[\iota(\pi)-\right.\\
\left.-\sigma\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\right]-\psi\left(1-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)-\frac{\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-\pi}\left[\sigma(\pi)-\right.\\
\left.-\psi\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]-\frac{1-\frac{y}{2}-\frac{3}{4}\pi}{1-\pi}\left[\varepsilon(\pi)-\psi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\right]
\end{array}\right\}+
$$

$$
-\frac{1-x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-y-\frac{\pi}{2}}\left\{\begin{array}{l}
\tau(y)+\frac{1-y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left[\delta(\pi)-\tau\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]+\\
+\frac{y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left[\iota(\pi)-\tau\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\right]-\\
-\psi\left(\frac{y}{2}+\frac{\pi}{4}\right)-\frac{\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-\pi}\left[\delta(\pi)-\psi\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]-\\
-\frac{1-\frac{y}{2}-\frac{3\pi}{4}}{1-\pi}\left[\varepsilon(\pi)-\psi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\right]
\end{array}\right\}; \qquad (84)
$$

$$
t=\Phi_2(x,y,\pi)\equiv\left\{\varphi(x)+\frac{1-x-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left[\alpha(\pi)-\varphi\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]+\right.
$$

$$
\left.+\frac{x-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left[\beta(\pi)-\varphi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\right]\right\}+
$$

$$
+\frac{x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-y-\frac{\pi}{2}}\left\{\begin{array}{l}
\mu(y)+\frac{1-y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left[\beta(\pi)-\mu\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]+\\
+\frac{y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left[\gamma(\pi)+\mu\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\right]-\\
-\varphi\left(1-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}\right)-\frac{\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-\pi}\left[\alpha(\pi)-\varphi\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]-\\
-\frac{1-\frac{y}{2}-\frac{3}{4}\pi}{1-\pi}\left[\beta(\pi)-\varphi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\right]
\end{array}\right\}+
$$

$$
+\frac{1-x-\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-y-\frac{\pi}{2}}\left\{\begin{array}{l}
\eta(y)+\frac{1-y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left[\alpha(\pi)-\eta\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]+\\
+\frac{y-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left[\gamma(\pi)-\eta\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\right]-\\
-\varphi\left(\frac{y}{2}+\frac{\pi}{4}\right)-\frac{\frac{y}{2}-\frac{\pi}{4}}{1-\pi}\left[\alpha(\pi)-\varphi\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]-\\
-\frac{1-\frac{y}{2}-\frac{3}{4}\pi}{1-\pi}\left[\beta(\pi)-\varphi\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\right]
\end{array}\right\} \qquad (85)
$$

Разрешая уравнение (80) при значениях

$$x = \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}; \quad x = 1 - \frac{y}{2} - \frac{\pi}{4}; \quad y = \frac{\pi}{2}, \tag{86}$$

получим соответственно (73), (74), (75).

Уравнения гиперповерхности свойства для тройных систем (9)—(22) получим из уравнения (80), разрешая его при тех же значениях переменных x, y, z, π, как это сделано при получении уравнений состава (42)—(55) из уравнения (33). Этих уравнений мы не приводим.

Пятерные взаимные системы A, B, C // U, W, V (2)

В состав данной пятерной системы входят следующие менее сложные системы. Шесть четверных взаимных систем (87)—(92) (табл. 2), шесть тройных систем (93)—(98), десять тройных взаимных систем (99—(107), 18 бипарных систем (108)—(125) и девять унарных систем.

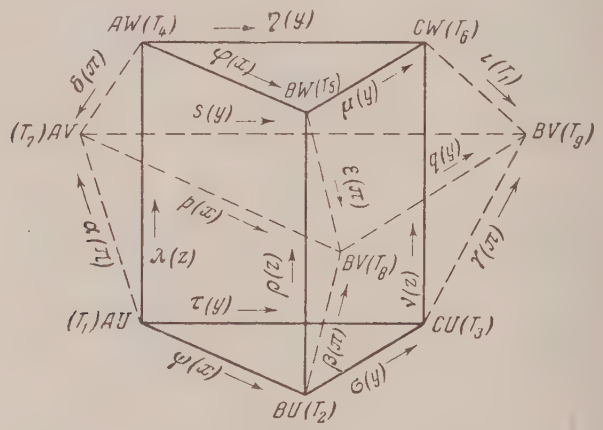


Рис. 3

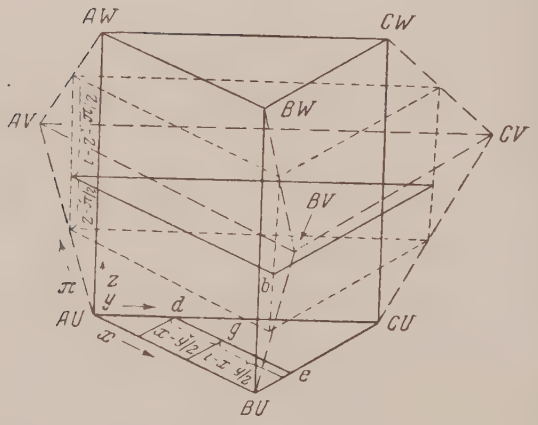


Рис. 4

На рис. 3 дана перспективная проекция пятерной системы (2) на остов четверной взаимной системы (87). На этом же рисунке даны обозначения веществ, их свойств (T_i), а также кривые свойства двойных систем, задан-

ые функциями в неявном виде. Эти же функции указаны в табл. 2, соответственно для системы (108)—(125).

В дальнейшем, при выводе уравнения состава, а затем свойства пятерной системы (2), не будем останавливаться подробно на отдельных этапах выкладок, поскольку они хорошо освещены на первой пятерной системе

Таблица 2

№	Системы		Координаты x	y	z	π	Уравнение состава (g)	Уравнение свойства (t)
	Четверные							
1	A,B,C// U,W	(87)	—	—	—	0	(133)	(36)
2	A,C // U,W,V	(88)	$y/2$	—	—	—	(134)	(157)
3	B,C // U,W,V	(89)	$1-y/2$	—	—	—	(135)	(156)
4	A,B // U,W,V	(90)	—	0	—	—	(136)	(155)
5	A,B,C // U,V	(91)	—	—	$\pi/2$	—	(137)	(162)
6	A,B,C // V,W	(92)	—	—	$1-\pi/2$	—	(138)	(163)
	Тройные							
7	AU — BU — CU	(93)	—	—	0	0	(139)	—
8	AW — BW — CW	(94)	—	—	1	0	(140)	—
9	AV — BV — CV	(95)	—	—	π_2	1	(141)	—
10	AU — AW — AV	(96)	0	0	—	—	(142)	—
11	BU — BW — BV	(97)	1	0	—	—	(143)	—
12	CU — CW — CV	(98)	1/2	1	—	—	(144)	—
13	A,B // U,W	(99)	—	0	—	0	(145)	—
14	A,C // U,W	(100)	$y/2$	—	—	0	(146)	—
15	B,C // U,W	(101)	$1-y/2$	—	—	0	(147)	—
16	A,B // U,W	(102)	—	0	$\pi/2$	—	(148)	—
17	A,B // W,V	)103)	—	0	$1-\pi/2$	—	(149)	—
18	A,C // U,V	(104)	$y/2$	—	$\pi/2$	—	(150)	—
19	A,C // W,V	(105)	$y/2$	—	$1-\pi/2$	—	(151)	—
20	B,C // U,V	(106)	$1-y/2$	—	$\pi/2$	—	(152)	—
21	B,C // W,V	(107)	$1-y/2$	—	$1-\pi/2$	—	(153)	—
	Двойные							
22	AU — BU	(108)	—	0	0	0	—	$t=\psi(x)$
23	AU — CU	(109)	$y/2$	—	0	0	—	$t=\tau(y)$
24	BU — CU	(110)	$1-y/2$	—	0	0	—	$t=\sigma(y)$
25	AW — BW	(111)	—	0	1	0	—	$t=\varphi(x)$
26	AW — CW	(112)	$y/2$	—	1	0	—	$t=\eta(y)$
27	BW — CW	(113)	$1-y/2$	—	1	0	—	$t=\mu(y)$
28	AV — BV	(114)	—	0	1/2	1	—	$t=p(x)$
29	AV — CV	(115)	$y/2$	—	1/2	1	—	$t=s(y)$
30	BV — CV	(116)	$1-y/2$	—	1/2	1	—	$t=q(y)$
31	AU — AW	(117)	0	0	—	0	—	$t=\lambda(z)$
32	BU — BW	(118)	1	0	—	0	—	$t=\rho(z)$
33	CU — CW	(119)	1/2	1	—	0	—	$t=\nu(z)$
34	AU — AV	(120)	0	0	$\pi/2$	—	—	$t=\alpha(\pi)$
35	BU — BV	(121)	1	0	$\pi/2$	—	—	$t=\beta(\pi)$
36	CU — CV	(122)	1/2	1	$\pi/2$	—	—	$t=\gamma(\pi)$
37	AW — AV	(123)	0	0	$1-\pi/2$	—	—	$t=\delta(\pi)$
38	BW — BV	(124)	1	0	$1-\pi/2$	—	—	$t=\varepsilon(\pi)$
39	CW — CV	(125)	1/2	1	$1-\pi/2$	—	—	$t=\iota(\pi)$
	Унарные							
40	AU	—	0	0	0	0	—	$t=T_1$
41	AW	—	0	0	1	0	—	$t=T_4$
42	AV	—	0	0	1/2	1	—	$t=T_7$
43	BU	—	1	0	0	0	—	$t=T_2$
44	BW	—	1	0	1	0	—	$t=T_5$
45	BV	—	1	0	1/2	1	—	$t=T_8$
46	CU	—	1/2	1	0	0	—	$t=T_3$
47	CW	—	1/2	1	1	0	—	$t=T_6$
48	CV	—	1/2	1	1/2	1	—	$t=T_9$

(1). Отметим сейчас лишь особенности данной пятерной системы. При выводе уравнения состава пятерной взаимной системы (2) исходим из того, что четырехмерная фигура состава (симплекс с девятью вершинами) при постоянном значении π (рис. 4) будет представлять призму. На рис. 4 ребра этой призмы проведены пунктирными линиями. Аналогичное сечение в системе (1) является тетраэдром (рис. 2).

Вертикально расположенные ребра призмы (рис. 4, пунктирные линии) являются двойными разрезами в тройных системах (96)—(98).

Во всех трех системах координатные оси состава одинаковы (z, π); следовательно, мы получим уравнение состава для пятерной взаимной системы (2), если составы в тройных системах (96)—(98) точек a, b, c (рис. 4) выразим уравнениями состава для тройных систем в координатах z, π; а последние сочетаем как составы для тройных систем в координатах x, y:

$$a = \frac{1-z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}[(1-\pi)(\mathrm{AU}) + \pi(\mathrm{AV})] + \frac{z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}[(1-\pi)(\mathrm{AW}) + \pi(\mathrm{AV})]; \quad (126)$$

$$b = \frac{1-z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}[(1-\pi)(\mathrm{BU}) + \pi(\mathrm{BV}) + \frac{z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}[(1-\pi)(\mathrm{BW}) + \pi(\mathrm{BV})]; \quad (127)$$

$$c = \frac{1-z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}[(1-\pi)(\mathrm{CU}) + \pi(\mathrm{CV})] + \frac{z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}[(1-\pi)(\mathrm{CV}) + \pi(\mathrm{CV})]; \quad (128)$$

$$d = (1-y)a + yc; \quad e = (1-y)b + yc; \quad (129)$$

$$g = \frac{x-\frac{y}{2}}{1-y}e + \frac{1-x-\frac{y}{2}}{1-y}d = \frac{x-\frac{y}{2}}{1-y}[(1-y)b + yc] +$$

$$+ \frac{1-x-\frac{y}{2}}{1-y}[(1-y)a + yc] = \left(1-x-\frac{y}{2}\right)a + \left(x-\frac{y}{2}\right)b + yc. \quad (130)$$

Подставляя в уравнение (130) значения из уравнений (126) — (128), получим окончательное выражение для состава в пятерной взаимной системе (2):

$$g = \left(1-x-\frac{y}{2}\right)\left(1-z-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{AU}) + \left(1-x-\frac{y}{2}\right)\left(z-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{AW}) +$$
$$+ \left(1-x-\frac{y}{2}\right)\pi(\mathrm{AV}) + \left(x-\frac{y}{2}\right)\left(1-z-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{BU}) +$$
$$+ \left(x-\frac{z}{2}\right)\left(z-\frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{BW}) + \left(x-\frac{z}{2}\right)\pi(\mathrm{BV}) + \left(1-z-\frac{\pi}{2}\right)y(\mathrm{CU}) +$$
$$+ \left(z-\frac{\pi}{2}\right)y(\mathrm{CW}) + y\pi(\mathrm{CV}). \quad (131)$$

Выражения для концентрации веществ в мольных долях получим

$$[\mathrm{AU}] = \left(1-x-\frac{y}{2}\right)\left(1-z-\frac{\pi}{2}\right); \quad [\mathrm{BU}] = \left(x-\frac{y}{2}\right)\left(1-z-\frac{\pi}{2}\right);$$
$$[\mathrm{CU}] = \left(1-z-\frac{\pi}{2}\right)y;$$
$$[\mathrm{AW}] = \left(1-x-\frac{y}{2}\right)\left(z-\frac{\pi}{2}\right); \quad [\mathrm{BW}] = \left(x-\frac{y}{2}\right)\left(z-\frac{\pi}{2}\right);$$
$$[\mathrm{CW}] = \left(z-\frac{\pi}{2}\right)y;$$
$$[\mathrm{AV}] = \left(1-x-\frac{y}{2}\right)\pi; \quad [\mathrm{BV}] = \left(x-\frac{y}{2}\right)\pi;$$
$$[\mathrm{CV}] = \pi y. \quad (132)$$

Разрешая общее уравнение (131) при значениях $\pi = 0$, $x = y/2$, $z = 1 - y/2$, $y = 0$; $z = \pi/2$, $z = 1 - \pi/2$, как это отмечено в табл. 2, получим уравнения состава для четверных систем (87)—(92):

$$g = \left(1 - x - \frac{y}{2}\right)(1 - z)(\mathrm{AU}) + \left(1 - x - \frac{y}{2}\right)z(\mathrm{AW}) + \left(x - \frac{y}{2}\right)(1 - z)(\mathrm{BU}) + \left(x - \frac{y}{2}\right)z(\mathrm{BW}) + y(1 - z)(\mathrm{CU}) + yz(\mathrm{CW}); \quad (133)$$

$$g = \left(1 - z - \frac{\pi}{2}\right)(1 - y)(\mathrm{AU}) + \left(z - \frac{\pi}{2}\right)(1 - y)(\mathrm{AW}) + (1 - y)\pi(\mathrm{AV}) + \left(1 - z - \frac{\pi}{2}\right)y(\mathrm{CU}) + \left(z - \frac{\pi}{2}\right)y(\mathrm{CW}) + y\pi(\mathrm{CV}); \quad (134)$$

$$g = \left(1 - z - \frac{\pi}{2}\right)(1 - y)(\mathrm{BU}) + \left(z - \frac{\pi}{2}\right)(1 - y)(\mathrm{BW}) + (1 - y)\pi(\mathrm{BV}) + \left(1 - z - \frac{\pi}{2}\right)y(\mathrm{CU}) + \left(z - \frac{\pi}{2}\right)y(\mathrm{CW}) + y\pi(\mathrm{CV}); \quad (135)$$

$$g = \left(1 - z - \frac{\pi}{2}\right)(1 - x)(\mathrm{AU}) + \left(z - \frac{\pi}{2}\right)(1 - x)(\mathrm{AW}) + (1 - x)\pi(\mathrm{AV}) + \left(1 - z - \frac{\pi}{2}\right)x(\mathrm{BU}) + \left(z - \frac{\pi}{2}\right)x(\mathrm{BW}) + x\pi(\mathrm{BV}); \quad (136)$$

$$g = \left(1 - x - \frac{y}{2}\right)(1 - \pi)(\mathrm{AU}) + \left(1 - x - \frac{y}{2}\right)\pi(\mathrm{AV}) + \left(x - \frac{y}{2}\right)(1 - \pi)(\mathrm{BU}) + \left(x - \frac{y}{2}\right)\pi(\mathrm{BV}) + y(1 - \pi)(\mathrm{CU}) + y\pi(\mathrm{CV}); \quad (137)$$

$$g = \left(1 - x - \frac{y}{2}\right)(1 - \pi)(\mathrm{AW}) + \left(1 - x - \frac{y}{2}\right)\pi(\mathrm{AV}) + \left(x - \frac{y}{2}\right)(1 - \pi)(\mathrm{BW}) + \left(x - \frac{y}{2}\right)\pi(\mathrm{BV}) + y(1 - \pi)(\mathrm{CW}) + y\pi(\mathrm{CV}). \quad (138)$$

Разрешая уравнение (131) одновременно при двух значениях от x, y, z, π, как это указано в табл. 2 в строках 7—21, получим уравнения состава для тройных систем (93)—(107):

$$g = \left(1 - x - \frac{y}{2}\right)(\mathrm{AU}) + \left(x - \frac{y}{2}\right)(\mathrm{BU}) + y(\mathrm{CU}); \quad (139)$$

$$g = \left(1 - x - \frac{y}{2}\right)(\mathrm{AW}) + \left(x - \frac{y}{2}\right)(\mathrm{BW}) + y(\mathrm{CW}); \quad (140)$$

$$g = \left(1 - x - \frac{y}{2}\right)(\mathrm{AV}) + \left(x - \frac{y}{2}\right)(\mathrm{BV}) + y(\mathrm{CV}); \quad (141)$$

$$g = \left(1 - z - \frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{AU}) + \left(z - \frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{AW}) + \pi(\mathrm{AV}); \quad (142)$$

$$g = \left(1 - z - \frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{BU}) + \left(z - \frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{BW}) + \pi(\mathrm{BV}); \quad (143)$$

$$g = \left(1 - z - \frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{CU}) + \left(z - \frac{\pi}{2}\right)(\mathrm{CW}) + \pi(\mathrm{CV}). \quad (144)$$

Для тройных взаимных систем:

$$g = (1 - x)(1 - z)(\mathrm{AU}) + (1 - x)z(\mathrm{AW}) + x(1 - z)(\mathrm{BU}) + xz(\mathrm{BW}); \quad (145)$$

$$g = (1 - y)(1 - z)(\mathrm{AU}) + (1 - y)z(\mathrm{AW}) + y(1 - z)(\mathrm{CU}) + yz(\mathrm{CW}); \quad (146)$$

$$g = (1 - y)(1 - z)(\mathrm{BU}) + (1 - y)z(\mathrm{BW}) + y(1 - z)(\mathrm{CU}) + yz(\mathrm{CW}); \quad (147)$$

$$g = (1 - x)(1 - \pi)(\mathrm{AU}) + (1 - x)\pi(\mathrm{AV}) + x(1 - \pi)(\mathrm{BU}) + x\pi(\mathrm{BV}); \quad (148)$$

$$g = (1 - x)(1 - \pi)(\mathrm{AW}) + (1 - x)\pi(\mathrm{AV}) + x(1 - \pi)(\mathrm{BW}) + x\pi(\mathrm{BV}); \quad (149)$$

$$g = (1 - y)(1 - \pi)(\mathrm{AU}) + (1 - y)\pi(\mathrm{AV}) + y(1 - \pi)(\mathrm{CU}) + y\pi(\mathrm{CV}); \quad (150)$$

$$g = (1 - y)(1 - \pi)(\mathrm{AW}) + (1 - y)\pi(\mathrm{AV}) + y(1 - \pi)(\mathrm{CW}) + y\pi(\mathrm{CV}); \quad (151)$$

$$g = (1 - y)(1 - \pi)(\mathrm{BU}) + (1 - y)\pi(\mathrm{BV}) + y(1 - \pi)(\mathrm{CU}) + y\pi(\mathrm{CV}); \quad (152)$$

$$g = (1 - y)(1 - \pi)(\mathrm{BW}) + (1 - y)\pi(\mathrm{BV}) + y(1 - \pi)(\mathrm{CV}) + y\pi(\mathrm{CV}). \quad (153)$$

Уравнения для выражения состава в двойных системах (108)—(125) не приводим ввиду их очевидности. Однако в строках 22—39 табл. 2 приведены значения координат x, y, z, π для бинарных систем, которые позволяют выразить кривые свойства двойных систем в симплексе состава в виде следующей совокупности уравнений:

$$
\left.
\begin{array}{lll}
T_1T_2\begin{cases} t=\psi(x) \\ y=0 \\ z=0 \\ \pi=0 \end{cases}; & T_1T_3\begin{cases} t=\tau(y) \\ x=\frac{y}{2} \\ z=0 \\ \pi=0 \end{cases}; & T_2T_3\begin{cases} t=\sigma(y) \\ x=1-\frac{y}{2} \\ z=0 \\ \pi=0 \end{cases}; \\
T_4T_5\begin{cases} t=\varphi(x) \\ y=0 \\ z=1 \\ \pi=0 \end{cases}; & T_4T_6\begin{cases} t=\eta(y) \\ x=\frac{y}{2} \\ z=1 \\ \pi=0 \end{cases}; & T_5T_6\begin{cases} t=\mu(y) \\ x=1-\frac{y}{2} \\ z=1 \\ \pi=0 \end{cases}; \\
T_7T_8\begin{cases} t=p(x) \\ y=0 \\ z=\frac{1}{2} \\ \pi=1 \end{cases}; & T_7T_9\begin{cases} t=s(y) \\ x=\frac{y}{2} \\ z=\frac{1}{2} \\ \pi=1 \end{cases}; & T_8T_9\begin{cases} t=q(y) \\ x=1-\frac{y}{2} \\ z=\frac{1}{2} \\ \pi=1 \end{cases}; \\
T_1T_4\begin{cases} t=\lambda(z) \\ x=0 \\ y=0 \\ \pi=0 \end{cases}; & T_2T_5\begin{cases} t=\rho(z) \\ x=1 \\ y=0 \\ \pi=0 \end{cases}; & T_3T_6\begin{cases} t=\nu(z) \\ x=\frac{1}{2} \\ y=1 \\ \pi=0 \end{cases}; \\
T_1T_7\begin{cases} t=\alpha(\pi) \\ x=0 \\ y=0 \\ z=\frac{\pi}{2} \end{cases}; & T_2T_8\begin{cases} t=\beta(\pi) \\ x=1 \\ y=0 \\ z=\frac{\pi}{2} \end{cases}; & T_3T_9\begin{cases} t=\gamma(\pi) \\ x=\frac{1}{2} \\ y=1 \\ z=\frac{\pi}{2} \end{cases}; \\
T_4T_7\begin{cases} t=\delta(\pi) \\ x=0 \\ y=0 \\ z=1-\frac{\pi}{2} \end{cases}; & T_5T_8\begin{cases} t=\varepsilon(\pi) \\ x=1 \\ y=0 \\ z=1-\frac{\pi}{2} \end{cases}; & T_6T_9\begin{cases} t=\iota(\pi) \\ x=\frac{1}{2} \\ y=1 \\ z=1-\frac{\pi}{2} \end{cases}.
\end{array}
\right\} \quad (154)
$$

Для получения уравнения гиперповерхности свойства пятимерного измерения необходимо составить уравнения свойства для трех четверных взаимных систем (88)—(90), мы не приводим отдельных рисунков. На рис. 3 эти системы расположены по боковым граням призмы с вершинами $T_1 - T_6$. Эти же грани приняты за особые образующие поверхности свойства. Для системы (90) уравнение гиперповерхности свойства будет

$$
\begin{aligned}
t = Q_1(x, z, \pi) \equiv {} & \{[\lambda(z) + \psi(x) - T_1] + z[\varphi(x) - \psi(x) + T_1 - T_4] + \\
& + x[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] + xz[T_2 + T_4 - T_1 - T_5]\} + \\
& + \frac{z - \frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}
[\delta(\pi) + \varphi(x) - T_4] + \pi[p(x) - \varphi(x) + T_4 - T_7] + \\
+ x[\varepsilon(\pi) - \delta(\pi) + T_4 - T_5] + x\pi[T_5 + T_7 - T_4 - T_8] - \\
-\left[\lambda\left(1-\frac{\pi}{2}\right) + \psi(x) - T_1\right] - \left(1-\frac{\pi}{2}\right)\left[\varphi(x) - \psi(x) + T_1 - T_4\right] - \\
-x\left[\rho\left(1-\frac{\pi}{2}\right) - \lambda\left(1-\frac{\pi}{2}\right) + T_1 - T_2\right] - \\
-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)x[T_2 + T_4 - T_1 - T_5
\end{array}\right\} +
\end{aligned}
$$

$$+\frac{1-z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}[\alpha(\pi)+\psi(x)-T_1]+\pi[p(x)-\psi(x)+T_1-T_7]+\\+x[\beta(\pi)-\alpha(\pi)+T_1-T_2]+\pi x[T_2+T_7-T_1-T_8]-\\-\left[\lambda\left(\frac{\pi}{2}\right)+\psi(x)-T_1\right]-\frac{\pi}{2}[\rho(x)-\psi(x)+T_1-T_4]-\\-x\left[\rho\left(\frac{\pi}{2}\right)-\lambda\left(\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_2\right]-\frac{\pi x}{2}[T_2+T_4-T_1-T_5]\end{array}\right\}. \quad (155)$$

Для системы (89)

$$t=Q_2(y,z,\pi)\equiv\{[\rho(z)+\sigma(y)-T_2]+z[\mu(y)-\sigma(y)+T_2-T_5]+$$
$$+y[\nu(z)-\rho(z)+T_2-T_3]+yz[T_3+T_5-T_2-T_6]\}+$$
$$+\frac{z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}[\varepsilon(\pi)+\mu(y)-T_5]+\pi[q(y)-\mu(y)+T_5-T_8]+\\+y[\iota(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_5-T_6]+y\pi[T_6+T_8-T_5-T_9]-\\-\left[\rho\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+\sigma(y)-T_2\right]-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)[\mu(y)-\sigma(y)+T_2-T_5]-\\-y\left[\nu\left(1-\frac{\pi}{2}\right)-\rho\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+T_2-T_3\right]-\\-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)y[T_3+T_5-T_2-T_6]\end{array}\right\}+$$
$$+\frac{1-z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}[\beta(\pi)+\sigma(y)-T_2]+\pi[q(y)-\sigma(y)+T_2-T_8]+\\+y[\gamma(\pi)-\beta(\pi)+T_2-T_3]+y\pi[T_3+T_8-T_2-T_9]-\\-\left[\rho\left(\frac{\pi}{2}\right)+\sigma(y)-T_2\right]-\frac{\pi}{2}[\mu(y)-\sigma(y)+T_2-T_5]-\\-y\left[\nu\left(\frac{\pi}{2}\right)-\rho\left(\frac{\pi}{2}\right)+T_2-T_3\right]-\\-\frac{\pi y}{2}[T_3+T_5-T_2-T_6]\end{array}\right\}. \quad (156)$$

Для системы (88)

$$t=Q_3(y,z,\pi)\equiv\{[\lambda(z)+\tau(y)-T_1]+z[\eta(y)-\tau(y)+T_1-T_4]+$$
$$+y[\nu(z)-\lambda(z)+T_1-T_3]+yz[T_3+T_4-T_1-T_6]\}+$$
$$+\frac{z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}[\delta(\pi)+\eta(y)-T_4]+\pi[s(y)-\eta(y)+T_4-T_7]+\\+y[\iota(\pi)-\delta(\pi)+T_4-T_6]+y\pi[T_6+T_7-T_4-T_9]-\\-\left[\lambda\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+\tau(y)-T_1\right]-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)[\eta(y)-\tau(y)+T_1-T_4]-\\-y\left[\nu\left(1-\frac{\pi}{2}\right)-\lambda\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_3\right]-\\-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)y[T_3+T_4-T_1-T_6]\end{array}\right\}+$$
$$+\frac{1-z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}[\alpha(\pi)+\tau(y)-T_1]+\pi[s(y)-\tau(y)+T_1-T_7]+\\+y[\gamma(\pi)-\alpha(\pi)+T_1-T_3]+y\pi[T_3+T_7-T_1-T_9]-\\-\left[\lambda\left(\frac{\pi}{2}\right)+\tau(y)-T_1\right]-\frac{\pi}{2}[\eta(y)-\tau(y)+T_1-T_4]-\\-y\left[\nu\left(\frac{\pi}{2}\right)-\lambda\left(\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_3\right]-\\-\frac{y\pi}{2}[T_3-T_4-T_1-T_6]\end{array}\right\}. \quad (157)$$

И далее, принимая «объем свойства», выражаемый уравнением (155), за особую образующую гиперповерхности свойства в пятерной системе, получим

$$t=\Pi(x,y,z,\pi)\equiv Q_1(x,z,\pi)+\frac{x-\frac{y}{2}}{1-y}[Q_2(y,z,\pi)-Q_1(x_2,z,\pi)]+$$
$$+\frac{1-x-\frac{y}{2}}{1-y}[Q_3(y,z,\pi)-Q_1(x_1,z,\pi)]. \quad (158)$$

Составление уравнения (158) явствует из построения на рис. 4.

Для получения уравнения (158) в развернутом виде необходимо уравнение (156) написать при частных значениях x, именно, $x = y/2$, $x = 1 - y/2$:

$$
\begin{aligned}
t = Q_1(x_1, z, \pi) \equiv & \left\{\left[\lambda(z) + \psi\left(\frac{y}{2}\right) - T_1\right] + z\left[\varphi\left(\frac{y}{2}\right) - \psi\left(\frac{y}{2}\right) + T_1 - T_4\right] + \right. \\
& \left. + \frac{y}{2}\left[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2\right] + \frac{yz}{2}\left[T_2 + T_4 - T_1 - T_5\right]\right\} + \\
& + \frac{z - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{c}
\left[\delta(\pi) + \varphi\left(\frac{y}{2}\right) - T_4\right] + \pi\left[p\left(\frac{y}{2}\right) - \varphi\left(\frac{y}{2}\right) + T_4 - T_7\right] + \\
+ \frac{y}{2}\left[\varepsilon(\pi) - \delta(\pi) + T_4 - T_5\right] + \frac{y\pi}{2}\left[T_5 + T_7 - T_4 - T_8\right] - \\
- \left[\lambda\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + \psi\left(\frac{y}{2}\right) - T_1\right] - \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)\left[\varphi\left(\frac{y}{2}\right) - \right. \\
\left. - \psi\left(\frac{y}{2}\right) + T_1 - T_4\right] - \frac{y}{2}\left[\rho\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) - \lambda\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + T_1 - T_2\right] - \\
- \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)\frac{y}{2}\left[T_2 + T_4 - T_1 - T_5\right]
\end{array}\right\} + \\
& + \frac{1 - z - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{c}
\left[\alpha(\pi) + \psi\left(\frac{y}{2}\right) - T_1\right] + \pi\left[p\left(\frac{y}{2}\right) - \psi\left(\frac{y}{2}\right) + T_1 - T_7\right] + \\
+ \frac{y}{2}\left[\beta(\pi) - \alpha(\pi) + T_1 - T_2\right] + \frac{y\pi}{2}\left[T_2 + T_7 - T_1 - T_8\right] - \\
- \left[\lambda\left(\frac{\pi}{2}\right) + \psi\left(\frac{y}{2}\right) - T_1\right] - \frac{\pi}{2}\left[\varphi\left(\frac{y}{2}\right) - \right. \\
\left. - \psi\left(\frac{y}{2}\right) + T_1 - T_4\right] - \frac{y}{2}\left[\rho\left(\frac{\pi}{2}\right) - \lambda\left(\frac{\pi}{2}\right) + T_1 - T_2\right] - \\
- \frac{y\pi}{4}\left(T_2 + T_4 - T_1 - T_5\right]
\end{array}\right\}. \qquad (159)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
t = Q_1(x_2, z, \pi) \equiv & \left\{\left[\lambda(z) + \psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) - T_1\right] + z\left[\varphi\left(1 - \frac{y}{2}\right) - \right.\right. \\
& \left.\left. - \psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + T_1 - T_4\right] + \left(1 - \frac{y}{2}\right)\left[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2\right] + \right. \\
& \left. + \left(1 - \frac{y}{2}\right) z\left[T_2 + T_4 - T_1 - T_5\right]\right\} + \\
& + \frac{z - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{c}
\left[\delta(\pi) + \varphi\left(1 - \frac{y}{2}\right) - T_4\right] + \pi\left[p\left(1 - \frac{y}{2}\right) - \right. \\
\left. - \varphi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + T_4 - T_7\right] + \left(1 - \frac{y}{2}\right)\left[\varepsilon(\pi) - \delta(\pi) + T_4 - T_5\right] + \\
+ \left(1 - \frac{y}{2}\right)\pi\left[T_5 + T_7 - T_4 - T_8\right] - \left[\lambda\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + \right. \\
\left. + \psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) - T_1\right] - \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)\left[\varphi\left(1 - \frac{y}{2}\right) - \right. \\
\left. - \psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + T_1 - T_4\right] - \left(1 - \frac{y}{2}\right)\left[\rho\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) - \right. \\
\left. - \lambda\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + T_1 - T_2\right] - \\
- \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)\left(1 - \frac{y}{2}\right)\left[T_2 + T_4 - T_1 - T_5\right]
\end{array}\right\} + \\
& + \frac{1 - z - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{c}
\left[\alpha(\pi) + \psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) - T_1\right] + \pi\left[p\left(1 - \frac{y}{2}\right) - \right. \\
\left. - \psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + T_1 - T_7\right] + \left(1 - \frac{y}{2}\right) \times \\
\times \left[\beta(\pi) - \alpha(\pi) + T_1 - T_2\right] + \left(1 - \frac{y}{2}\right)\pi\left[T_2 + T_7 - T_1 - T_8\right] - \\
- \left[\lambda\left(\frac{\pi}{2}\right) + \psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) - T_1\right] - \frac{\pi}{2}\left[\varphi\left(1 - \frac{y}{2}\right) - \right. \\
\left. - \psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + T_1 - T_4\right] - \left(1 - \frac{y}{2}\right)\left[\rho\left(\frac{\pi}{2}\right) - \right. \\
\left. - \lambda\left(\frac{\pi}{2}\right) + T_1 - T_2\right] - \left(1 - \frac{y}{2}\right)\frac{\pi}{2}\left[T_2 + T_4 - T_1 - T_5\right]
\end{array}\right\}. \qquad (160)
\end{aligned}
$$

Наконец, подставляя в уравнение (158) значения из уравнений (155), (156), (157), (159), (160), получим искомое уравнение гиперповерхности свойства пятимерного измерения, пригодное для расчета свойств пятерных систем (2) по данным для двойных систем (161). Уравнение (161) в таком развернутом виде весьма удобно для анализа этого уравнения, а также для контроля. Кроме того, оно удобно и для уяснения действий, при помощи которых получено это уравнение. Для целей расчета уравнению (161) следует придать более компактную форму. Однако этого мы не затрагиваем в данной статье:

$$
\begin{aligned}
t = \Pi(x, y, z, \pi) \equiv Q_1(x, z, \pi) + \frac{x - \frac{y}{2}}{1 - y}\Big[Q_2(y, z, \pi) - Q_1(x_2, z, \pi) + \\
+ \frac{1 - x - \frac{y}{2}}{1 - y}[Q_3(y, z, \pi) - Q_1(x_1, z, \pi)\Big] = \\
\left|\begin{array}{l}
\{[\lambda(z) + \psi(x) - T_1] + z[\varphi(x) - \psi(x) + T_1 - T_4] + \\
+ x[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] + xz[T_2 + T_4 - T_1 - T_5]\} + \\
+ \frac{z - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{l}
[\delta(\pi) + \varphi(x) - T_4] + \pi[p(x) - \varphi(x) + T_4 - T_7] + \\
+ x[\varepsilon[\pi] - \delta(\pi) + T_4 - T_5] + x\pi[T_5 + T_7 - T_4 - T_8] - \\
- \left[\lambda\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + \psi(x) - T_1\right] - \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)[\varphi(x) - \psi(x) + \\
+ T_1 - T_4] - x\left[\rho\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) - \lambda\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + T_1 - T_2\right] - \\
- \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)x[T_2 + T_4 - T_1 - T_5]
\end{array}\right\} + \\
+ \frac{1 - z - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{l}
[\alpha(\pi) + \psi(\pi) - T_1] + \pi[p(x) - \psi(x) + T_1 - T_7] + \\
+ x[\beta(\pi) - \alpha(\pi) + T_1 - T_2] + x\pi[T_2 + T_7 - T_1 - T_8] - \\
- \left[\lambda\left(\frac{\pi}{2}\right) + \varphi(x) - T_1\right] - \frac{\pi}{2}[\varphi(x) - \psi(x) + T_1 - T_4] - \\
- x\left[\rho\left(\frac{\pi}{2}\right) - \lambda\left(\frac{\pi}{2}\right) + T_1 - T_2\right] - \frac{x\pi}{2}[T_2 + T_1 - T_1 - T_5]
\end{array}\right\}
\end{array}\right| + \\
\left|\begin{array}{l}
\{[\rho(z) + \sigma(y) - T_2] + z[\mu(y) - \sigma(y) + \\
+ T_2 - T_5] + y[\nu(z) - \rho(z) + T_2 - T_3] + \\
+ yz[T_3 + T_5 - T_2 - T_6]\} + \\
+ \frac{z - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{l}
[\varepsilon(\pi) + \mu(y) - T_5] + \pi[q(y) - \mu(y) + \\
+ T_5 - T_8] + y[\nu(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_5 - T_6] + \\
+ \pi y[T_6 + T_8 - T_5 - T_9] - \\
- \left[\rho\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + \sigma(y) - T_2\right] - \left(1 - \frac{\pi}{2}\right) \times \\
\times [\mu(y) - \sigma(y) + T_2 - T_5] - y\left[\nu\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) - \right. \\
\left. - \rho\left(1 - \frac{\pi}{2}\right) + T_2 - T_3\right] - \\
- \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)y[T_3 + T_5 - T_2 - T_6]
\end{array}\right\} + \\
+ \frac{1 - z - \frac{\pi}{2}}{1 - \pi}\left\{\begin{array}{l}
[\beta(\pi) + \sigma(y) - T_2] + \pi[q(y) - \sigma(y) + \\
+ T_2 - T_8] + y[\gamma(\pi) - \beta(\pi) + T_2 - T_3] + \\
+ y\pi[T_3 + T_8 - T_2 - T_9] - \\
- \left[\rho\left(\frac{\pi}{2}\right) + \sigma(y) - T_2\right] - \frac{\pi}{2}[\mu(y) - \sigma(y) + \\
+ T_2 - T_5] - y\left[\nu\left(\frac{\pi}{2}\right) - \rho\left(\frac{\pi}{2}\right) + T_2 - T_3\right] - \\
- \frac{y\pi}{2}[T_3 + T_5 - T_2 - T_6]
\end{array}\right\}
\end{array}\right|
\end{aligned}
$$

$$
+\frac{x-\frac{y}{2}}{1-y}\left|\begin{array}{c}
-\Big\{\Big[\lambda(z)+\psi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)-T_1\Big]+z\Big[\varphi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)- \\
-\psi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)+T_1-T_4\Big]+\Big(1-\frac{y}{2}\Big)[\rho(z)- \\
-\lambda(z)+T_1-T_2]+ \\
+\Big(1-\frac{y}{2}\Big)z[T_2+T_4-T_1-T_5]\Big\}- \\
-\frac{z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}
\Big[\delta(\pi)+\varphi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)-T_4\Big]+\pi\Big[p\Big(1-\frac{y}{2}\Big)- \\
-\varphi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)+T_4-T_7\Big]+\Big(1-\frac{y}{2}\Big)\times \\
\times[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+T_4-T_5]+ \\
+\Big(1-\frac{y}{2}\Big)\pi[T_5+T_7-T_4-T_8] \\
-\Big[\lambda\Big(1-\frac{\pi}{2}\Big)+\psi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)-T_1\Big]-\Big(1-\frac{\pi}{2}\Big)\times \\
\times\Big[\varphi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)-\psi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)+T_1-T_4\Big]- \\
-\Big(1-\frac{y}{2}\Big)\Big[\rho\Big(1-\frac{\pi}{2}\Big)-\lambda\Big(1-\frac{\pi}{2}\Big)+T_1-T_2\Big]- \\
-\Big(1-\frac{\pi}{2}\Big)\Big(1-\frac{y}{2}\Big)[T_2+T_4-T_1-T_5]
\end{array}\right\}- \\
-\frac{1-z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}
\Big[\alpha(\pi)+\psi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)-T_1\Big]+\pi\Big[p\Big(1-\frac{y}{2}\Big)- \\
-\psi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)+T_1-T_7\Big]+\Big(1-\frac{y}{2}\Big)\times \\
\times[\beta(\pi)-\alpha(\pi)+T_1-T_2]+ \\
+\Big(1-\frac{y}{2}\Big)\pi[T_2+T_7-T_1-T_8]- \\
-\Big[\lambda\Big(\frac{\pi}{2}\Big)+\psi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)-T_1\Big]- \\
-\frac{\pi}{2}\Big[\varphi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)-\psi\Big(1-\frac{y}{2}\Big)+T_1-T_4\Big]- \\
-\Big(1-\frac{y}{2}\Big)\Big[\rho\Big(\frac{\pi}{2}\Big)-\lambda\Big(\frac{\pi}{2}\Big)+T_1-T_2\Big]- \\
-\Big(1-\frac{y}{2}\Big)\frac{\pi}{2}[T_2+T_4-T_1-T_6]
\end{array}\right\}
\end{array}\right|+
$$

$$
+\frac{z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left|\begin{array}{c}
\{[\lambda(z)+\tau(y)-T_1]+z[\eta(y)-\tau(y)+T_1- \\
+T_4]+y[\nu(z)-\lambda(z)+T_1-T_3]+ \\
+yz[T_3+T_4-T_1-T_6]\}+ \\
\left\{\begin{array}{c}
[\delta(\pi)+\eta(y)-T_4]+\pi[s(y)-\eta(y)+T_4-T_7]+ \\
+y[\iota(\pi)-\delta(\pi)+T_4-T_6]+ \\
+y\pi[T_6+T_7-T_4-T_9]- \\
-\Big[\lambda\Big(1-\frac{\pi}{2}\Big)+\tau(y)-T_1\Big]-\Big(1-\frac{\pi}{2}\Big)[\eta(y)- \\
-\tau(y)+T_1-T_4]-y\Big[\nu\Big(1-\frac{\pi}{2}\Big)- \\
-\lambda\Big(1-\frac{\pi}{2}\Big)+T_1-T_3\Big]-\Big(1-\frac{\pi}{2}\Big)\times \\
\times y[T_3+T_4-T_1-T_6]
\end{array}\right\}+
\end{array}\right|
$$

$$
\left|
\begin{array}{l}
+\dfrac{1-z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}
[\alpha(\pi)+\tau(y)-T_1]+\pi[s(y)-\tau(y)+T_1-T_7]+\\
+y[\gamma(\pi)-\alpha(\pi)+T_1-T_3]+\\
+y(\pi)[T_3+T_7-T_1-T_9]-\\
-\left[\lambda\left(\frac{\pi}{2}\right)+\varphi\left(\frac{y}{2}\right)-T_1\right]-\frac{\pi}{2}[\eta(y)-\tau(y)+\\
+T_1-T_4]-y\left[\gamma\left(\frac{\pi}{2}\right)-\nu\left(\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_3\right]-\\
-\frac{y\pi}{2}[T_3+T_4-T_1-T_6]
\end{array}\right\}- \\
+\dfrac{1-x-\frac{y}{2}}{1-y}\left\{\begin{array}{c}
-\left\{\left[\lambda(z)+\psi\left(\frac{y}{2}\right)-T_1\right]+z\left[\varphi\left(\frac{y}{2}\right)-\right.\right.\\
\left.-\psi\left(\frac{y}{2}\right)+T_1-T_4\right]+\frac{y}{2}[\rho(z)-\lambda(z)+\\
\left.+T_1-T_2]+\frac{yz}{2}[T_2+T_4-T_1-T_5]\right\}-\\
-\dfrac{z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}
\left[\delta(\pi)+\varphi\left(\frac{y}{2}\right)-T_4\right]+\pi\left[p\left(\frac{y}{2}\right)-\varphi\left(\frac{y}{2}\right)+\right.\\
\left.+T_4-T_7\right]+\frac{y}{2}[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+T_4-T_5]+\\
+\frac{y\pi}{2}[T_5+T_7-T_4-T_8]-\\
-\left[\lambda\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+\psi\left(\frac{y}{2}\right)-T_1\right]-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\times\\
\times\left[\varphi\left(\frac{y}{2}\right)-\psi\left(\frac{y}{2}\right)+T_1-T_4\right]-\\
-\frac{y}{2}\left[\rho\left(1-\frac{\pi}{2}\right)-\lambda\left(1-\frac{\pi}{2}\right)+T_1-T_2\right]-\\
-\left(1-\frac{\pi}{2}\right)\frac{y}{2}[T_2+T_4-T_1-T_5]
\end{array}\right\}- \\
-\dfrac{1-z-\frac{\pi}{2}}{1-\pi}\left\{\begin{array}{c}
\left[\alpha(\pi)+\psi\left(\frac{y}{2}\right)-T_1\right]+\pi\left[p\left(\frac{y}{2}\right)-\psi\left(\frac{y}{2}\right)+\right.\\
\left.+T_1-T_7\right]+\frac{y}{2}[\beta(\pi)-\alpha(\pi)+T_1-T_2]+\\
+\frac{y\pi}{2}[T_2-T_7-T_1-T_8]-\\
-\left[\lambda\left(\frac{\pi}{2}\right)+\psi\left(\frac{y}{2}\right)-T_1\right]-\frac{\pi}{2}\left[\varphi\left(\frac{y}{2}\right)-\right.\\
\left.-\psi\left(\frac{y}{2}\right)+T_1-T_4\right]-\frac{y}{2}\left[\rho\left(\frac{\pi}{2}\right)-\lambda\left(\frac{\pi}{2}\right)+\right.\\
\left.+T_1-T_2\right]-\frac{y\pi}{4}[T_2+T_4-T_1-T_5]
\end{array}\right\}
\end{array}
\right| \qquad (161)
$$

В правильности полученного уравнения (161) можно убедиться, если разрешить его при значениях x, y, z, π, указанных в строках 1—6 табл. 2. Так, разрешая уравнение (161) при $\pi = 0$, получим уравнение гиперповерхности свойства для четверной взаимной системы (87), т. е. уравнение (36). Разрешая при $x = y/2$, $x = 1 - y/2$, $y = 0$, получим соответственно уравнения (157), (156), (155). Наконец, разрешая уравнение (161), при $z = \pi/2$ и $z = 1 - \pi/2$ получим, соответственно уравнения гиперповерхностей свойства для четверных взаимных систем (91), (92), именно:

$$
t = Q_5(x, y, \pi) \equiv \{[\psi(x) + \alpha(\pi) - T_1] + x[\beta(\pi) - \alpha(\pi) + T_1 - T_2] +
$$

$$
+ \pi[p(x) - \psi(x) + T_1 - T_7] + x\pi[T_2 + T_7 - T_1 - T_8]\} +
$$

$$+\frac{x-\frac{y}{2}}{1-y}\left\{\begin{array}{c}[\sigma(y)+\beta(\pi)-T_2]+y[\gamma(\pi)-\beta(\pi)+T_2-T_3]+\\+\pi[q(y)-\sigma(y)+T_2-T_8]+y\pi]T_3+T_8-T_2-T_9]-\\-\left[\psi\left(1-\frac{y}{2}\right)+\alpha(\pi)-T_1\right]-\left(1-\frac{y}{2}\right)[\beta(\pi)-\alpha(\pi)+T_1-T_2]-\\-\pi\left[p\left(1-\frac{y}{2}\right)-\psi\left(1-\frac{y}{2}\right)+T_1-T_7\right]-\\-\left(1-\frac{y}{2}\right)\pi[T_2+T_7-T_1-T_8]\end{array}\right\}+$$

$$+\frac{1-x-\frac{y}{2}}{1-y}\left\{\begin{array}{c}[\tau(y)+\alpha(\pi)-T_1]+y[\gamma(\pi)-\alpha(\pi)+T_1-T_3]+\\+\pi[s(y)-\tau(y)+T_1-T_7]+y\pi[T_3+T_7-T_1-T_9]-\\-\left[\psi\left(\frac{y}{2}\right)+\alpha(\pi)-T_1\right]-\frac{y}{2}[\beta(\pi)-\alpha(\pi)+T_1-T_2]-\\-\pi\left[p\left(\frac{y}{2}\right)-\psi\left(\frac{y}{2}\right)+T_1-T_7\right]-\\-\frac{y\pi}{2}[T_2+T_7-T_1-T_8]\end{array}\right\}. \quad (162)$$

$$t=Q_6(x,y,\pi)\equiv\{[\varphi(x)+\delta(\pi)-T_4]+x[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+T_4-T_5]+$$
$$+\pi[p(x)-\varphi(x)+T_4-T_7]+x\pi[T_5+T_7-T_4-T_8]\}+$$

$$+\frac{x-\frac{y}{2}}{1-y}\left\{\begin{array}{c}[\mu(y)+\varepsilon(\pi)-T_5]+y[\iota(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_5-T_6]+\\+\pi[q(y)-\mu(y)+T_5-T_8]+y\pi[T_6+T_8-T_5-T_9]-\\-\left[\varphi\left(1-\frac{y}{2}\right)+\delta(\pi)-T_4\right]-\left(1-\frac{y}{2}\right)\times\\\times[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+T_4-T_5]-\pi\left[p\left(1-\frac{y}{2}\right)-\varphi\left(1-\frac{y}{2}\right)+\right.\\\left.+T_4-T_7\right]-\left(1-\frac{y}{2}\right)\pi[T_5+T_7-T_4-T_8]\end{array}\right\}+$$

$$+\frac{1-x-\frac{y}{2}}{1-y}\left\{\begin{array}{c}[\eta(y)+\delta(\pi)-T_4]+y[\iota(\pi)-\delta(\pi)+T_4-T_6]+\\+\pi[s(y)-\eta(y)+T_4-T_7]+y\pi[T_6+T_7-T_4-T_9]-\\-\left[\varphi\left(\frac{y}{2}\right)+\delta(\pi)-T_4\right]-\frac{y}{2}[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+T_4-T_5]-\\-\pi\left[p\left(\frac{y}{2}\right)-\varphi\left(\frac{y}{2}\right)+T_4-T_7\right]-\\-\frac{\pi y}{2}[T_5+T_7-T_4-T_8]\end{array}\right\}. \quad (163)$$

Через Q_4 мы обозначаем уравнение (36).

При преобразованиях уравнения (161) применительно к четверным, тройным и более простым системам необходимо пользоваться соотношениями (164), которые легко уяснить из построений, данных на рис. 3.

$$\begin{array}{ll}\psi(0)=\tau(0)=\alpha(0)=\lambda(0)=T_1; & \eta(1)=\nu(1)=\mu(1)=\iota(0)\,T_6;\\ \psi(1)=\sigma(0)=\beta(0)=\rho(0)=T_2; & \alpha(1)=\delta(1)=s(0)=p(0)=T_7;\\ \tau(1)=\sigma(1)=\nu(0)=\gamma(0)=T_3; & p(1)=\varepsilon(1)=\beta(1)=q(0)=T_8;\\ \delta(0)=\varphi(0)=\eta(0)=\lambda(1)=T_4; & \gamma(1)=\iota(1)=q(1)=s(1)=T_9.\\ \varphi(1)=\mu(0)=\varepsilon(0)=\rho(1)=T_5. & \end{array} \quad (164)$$

Разрешая уравнение (161) одновременно при двух значениях x, y, z, π, как это указано в строках 7—21 табл. 2, получим уравнения поверхностей свойства соответственно для тройных систем (93)—(107).

Выводы

1. Составлено уравнение гиперповерхности свойства пятимерного измерения (80), пригодное для расчета свойств пятерных взаимных систем (1), по данным для двойных систем.

2. Составлено уравнение гиперповерхности свойства (161), пригодное для расчета свойств пятерных взаимных систем (2), по данным для двойных систем.

Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила 6. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Громаков, Журн. физ. химии, **31**, 2297, 1957.
2. С. Д. Громаков, Журн. физ. химии, **30**, 2621, 1956.
3. С. Д. Громаков, Журн. физ. химии, **30**, 2373, 1956.

METHODS OF CALCULATING THE PROPERTIES OF QUINARY SYSTEMS FROM DATA ON BINARY ONES

S. D. Gromakov (Kazan)

Summary

An Equation (80) for the hypersurface of properties in a quinary dimensional system has been derived for calculating the properties of quinary reciprocal systems from data on binary ones.

Some stages of the derivation are:

Ending with equation (33) the derivation has been given of the equation for expressing the properties of a quinary system (1). A detailed explanation of the proof has been presented in the previous paper [1]. In (35 to 71) Equations have been given for the compositions of less involved systems entering in (1), on the basis of which the position is given of the curves for binary system properties (56—71) in a four-dimensional coordinate system (72). Further on the basis of the equations for the properties of quaternary systems (4, 5, 6), namely (73, 74, 75) the desired equation is set up for the duinary reciprocal system — Equation (80).

Equations for the hypersurfaces of properties for six quaternary systems (3—8) namely equations (82, 75, 74, 73, 84, 85) may be obtained from equation (80) if the latte is solved for the values x, y, z, π indicated in the lines 1-6 of Table 2.

An equation for the hypersurfaces of properties (161) has been derived suitable for calculating the properties of quinary reciprocal systems (2) from data for binary ones.

The individual stages of the derivation are quite similar to those for system (1). The specificities in the derivation of Equations (80) and (161) may be seen in the plots on Figs. 1, 3 and 2, 4.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ СВИНЕЦ — ОЛОВО — ВИСМУТ

II. РАСЧЕТ ТЕПЛОТ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ ТРОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Р. Б. Гершман

Расчет теплот фазовых переходов тройных сплавов проведен в «конфигурационном» приближении. Как и в расчетах для двойных сплавов [1], экспериментально измеренная теплота плавления предполагается состоящей из двух слагаемых: конфигурационной теплоты плавления $Q_к$ и теплоты нагрева в области расслоения $Q_н$.

Ниже приведен расчет для конфигурационных теплот плавления тройных сплавов.

Полные конфигурационные теплоты плавления

Полная конфигурационная теплота плавления сплава может быть представлена как разность конфигурационных энергий в жидкой и твердой фазах:

$$Q_к = E_ж - E_т. \tag{1}$$

Энергия тройного раствора с концентрациями компонентов x_k и x_l, как показано ранее [2], может быть записана в виде

$$E = \frac{Nz}{2}\left\{\sum_{k=1}^{3} x_k U_{kk} + \sum_{k \neq l=1}^{3} x_k x_l \overline{U}_{kl}\right\}. \tag{2}$$

Здесь U_{kk} — взаимные энергии соответствующих пар атомов, $\overline{U}_{kl} = U_{kl} - {}^1/_2(U_{kk} + U_{ll})$ — энергии смешения, соответствующие наличию атомов трех сортов.

Для общего случая четырехфазного равновесия в трехкомпонентной системе с полной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе, ограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе и образованием тройной эвтектики из твердых растворов, можно получить для теплоты плавления, учитывая формулу (1), выражение

$$Q_к = E_ж - \sum_{p=1}^{3} \zeta_p E_p. \tag{3}$$

Здесь ζ_p — относительные количества твердых фаз в трехфазной области $\alpha + \beta + \gamma$, определяемые по правилу концентрационного треугольника из соотношения

$$\sum_{p=1}^{3} \zeta_p x_{kp} = x_k, \tag{4}$$

где x_{kp} — пределные концентрации компонентов k в соответствующих фазах p; $k = 1, 2, 3$.

Выражение для энергий фаз можно, аналогично формуле (2), записать в виде

$$E_p = \frac{Nz}{2}\left\{\sum_{k=1}^{3} x_{kp}U_{kk}^{p} + \sum_{k\neq l=1}^{3} x_{kp}x_{lp}\overline{U}_{kl}^{p}\right\}. \qquad (5)$$

Подставляя в формулу (3) выражение для конфигурационных энергий фаз (5), получим для полной конфигурационной теплоты плавления:

$$Q_{\text{к}} = \sum_{p=\alpha,\beta,\gamma} \zeta_p \left\{\sum_{k=1}^{3} x_{kp}Q_{\text{к}}^{p} - \frac{1}{2}\sum_{k\neq l=1}^{3} x_{kp}x_{lp}\overline{U}_{kl}^{p}\right\} + \frac{1}{2}\sum_{k\neq l=1}^{3} x_k x_l U_{kl}^{\text{ж}}. \qquad (6)$$

В этой формуле $Q_{\text{к}}^{p} = \frac{Nz}{2}(U_{kk}^{\text{ж}} - U_{kk}^{p})$ — теплота плавления компонента k в фазе p. При $k = p$ — это реальная теплота плавления чистого компонента, при $k \neq p$ — фиктивная теплота плавления компонента k, если бы он существовал в решетке p.

Легко видеть, что для трех- и двухфазного равновесий формула (6) принимает более простой вид.

Теплоты перехода через эвтектические поверхности

Теплоты перехода сплава концентрации $x_k x_l$ через плоскость тройной эвтектики из области существования трех твердых фаз $\alpha + \beta + \gamma$ в области, где одна из фаз жидкая, т. е. в области $\alpha + \gamma + L$, $\alpha + \beta + L$, $\beta + \gamma + L$, может быть представлена в виде разности энергий до и после перехода через эвтектическую плоскость:

$$Q_{\text{э}}^{p'} = \sum_{p=1}^{3} (\zeta_p^{p'} - \zeta_p) E_p. \qquad (7)$$

Здесь ζ_p — относительное количество фаз в области, где все фазы твердые, $\zeta_p^{p'}$ — относительные количества фаз в областях, где одна из фаз жидкая, определяемые из соотношений, аналогичных (4).

Заметим, что $\zeta_p = 0$ при $p = p'$, т. е. количество твердой фазы p в области, где фаза p расплавлена, равно нулю. Принимая во внимание формулу (5) для конфигурационных энергий фаз, получим для искомой теплоты перехода через эвтектическую плоскость выражение:

$$Q_{\text{э}}^{p'} = \sum_{p=1}^{3} (\zeta_p - \zeta_p^{p'})\left\{\sum_{k=1}^{3} x_{kp}Q_{\text{к}}^{p} - \frac{1}{2}\sum_{k\neq l=1}^{3} x_{kp}x_{lp}\overline{U}_{kl}^{p}\right\}. \qquad (8)$$

В отличие от случая четырехфазного равновесия переход через поверхность двойной эвтектики в тройной системе, т. е. в случае трехфазного равновесия, осуществляется в некотором интервале температур.

Для конфигурационного слагаемого теплоты перехода через поверхность двойной эвтектики получается выражение, аналогичное (8), если учесть наличие только двух твердых фаз.

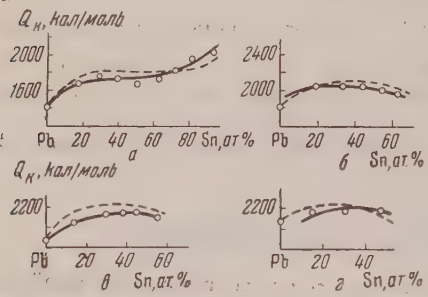
Обработка экспериментальных данных для системы свинец — олово — висмут

На диаграмме равновесия исследованной системы свинец — олово — висмут [3] имеются однофазные области тройных твердых растворов α, β, γ и δ; двухфазные области смеси твердых растворов $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$, $\beta + \delta$, $\delta + \gamma$; трехфазные области: $\beta + \gamma + \delta$, $\alpha + \beta + \delta$.

Определение констант тройной системы. В расчетные формулы, определяющие полные теплоты плавления тройных сплавов,

а также теплоты перехода через плоскости тройных эвтектики и перитектики, входят четыре неизвестные для нашей системы константы: фиктивная теплота плавления олова в β-фазе $\widetilde{Q}^{\beta}_{Sn}$; энергия смешения свинца и олова в β-фазе $U^{\beta}_{Pb,Sn}$; энергия смешения олова и висмута в β-фазе $U^{\beta}_{Sn,Bi}$; энергия смешения олова и висмута в α-фазе $U^{\alpha}_{Sn,Bi}$. Растворимостью свинца и олова в висмуте можно пренебречь, а все остальные константы, входящие в уравнение для определения теплот, были определены ранее [4,5].

Для определения первых трех неизвестных констант были использованы экспериментальные данные о теплотах плавления тройных сплавов, концентрации которых соответствуют трем различным областям: области эвтектического треугольника, перитектического четырехугольника и тройного β-раствора.



а — 5% Bi; *б* — 40% Bi; *в* — 50% Bi; *г* — 60% Bi. *1* — экспериментальная, *2* — расчетная кривые

Таким образом были получены три уравнения, связывающие искомые константы; совместное решение этих уравнений привело к следующим значениям (*эрг/частица*):

$$\widetilde{Q}^{\beta}_{Sn} = -4{,}35\cdot 10^{-13};$$

$$U^{\beta}_{Sn,Bi} = -12\cdot 10^{-13};$$

$$U^{\beta}_{Pb,Sn} = -13{,}4\cdot 10^{-13}.$$

Для определения энергии смешения олова и висмута в α-фазе $U^{\alpha}_{Sn,Bi}$ были использованы экспериментальные данные о концентрационной зависимости теплот перехода через область двойной эвтектики для сплавов с содержанием Bi 5 и 10%. Эта величина определялась также независимо по данным о полных теплотах сплавов I, *1* и *2* [3], находящихся в области тройного α-раствора. В обоих случаях были получены близкие значения, среднее из которых дает величину

$$U^{\beta}_{Sn,Bi} = +6{,}5\cdot 10^{-13}\ \textit{эрг/частица}.$$

Сопоставление расчетных формул с экспериментальными данными. Было проведено сопоставление полученных расчетных формул для теплот фазовых переходов с экспериментальными данными, причем для расчета были использованы значения констант, полученных в работах по двойным сплавам [1, 4, 5], а также константы, полученные в данной работе.

Заметим, что для определения экспериментальных величин конфигурационных теплот плавления необходимо вычесть из величин полных теплот теплоты нагрева в области расслоения. Строго говоря, последняя величина должна быть определена с учетом температурной зависимости как фазового состава сплава, так и теплоемкости отдельных фаз.

Подобное определение теплоты нагрева было проведено для двойных систем [1]. Однако полученные весьма сложные формулы приводят к величине теплот нагрева $Q_н$, мало отличающихся от величин, определяемых по формуле

$$Q_н = \frac{C_1 + C_2}{2}\Delta T, \qquad (9)$$

где C_1 и C_2 — средние теплоемкости сплава в твердой и жидкой фазе, а ΔT — температурный интервал расслоения.

Определение точных соотношений в случае тройных систем приводит к очень громоздким формулам, использование которых не всегда оправ-

ано, так как уточнения результатов лежат в пределах экспериментальных огрешностей. Поэтому при нахождении величин $Q_п$ была использована формула (9).

Кривые, изображенные на рисунке, дают результаты сопоставлений расчетных и экспериментальных данных полных теплот плавления для плавов, принадлежащих к различным политермическим сечениям[3]. Сравнение расчетных и экспериментальных данных указывает на вполне удовлетворительное совпадение.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Б. Я. Пинесу за интерес к работе и ценную дискуссию.

Выводы

1. В конфигурационном приближении выполнены расчеты, устанавливающие связь между теплотами фазовых переходов тройных сплавов, с одной стороны, и теплотами плавления чистых компонентов, концетрациями и энергиями смешения этих сплавов — с другой.

2. Сравнением расчетных формул для теплот фазовых переходов с экспериментальными данными для системы свинец — олово — висмут показано, что эти формулы применимы во всем диапазоне концентраций данной системы.

3. Определены энергетические константы тройной системы свинец — олово — висмут, знание которых даст возможность построить расчетным путем поверхности раздела фаз данной системы.

Харьковский государственный университет

Поступила 7 VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, 25, 1228, 1951.
2. Б. Я. Пинес, Журн. техн. физики, 23, 66; 1953.
3. Р. Б. Гершман, Журн. физ. химии 32, 12, 1958.
4. Р. Б. Гершман, Журн. физ. химии, 31, 1573, 1957.
5. Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, 26, 163, 1952.

HEAT EFFECTS IN THE SYSTEM LEAD-TIN-BISMUTH ON MELTING

III. CALCULATION OF THE HEATS OF PHASE TRANSITION FOR TERNARY METALLIC ALLOYS

R. B. Gershman (Novosibirsk)

Summary

Calculations have been made with configurational approximation, correlating the heats of phase transitions of ternary alloys with the heats of melting of the pure components and the concentrations and energies of mixing of the alloys.

By a comparison of the theoretical equations for the heats of phase transitions with the experimental data for the system lead-tin-bismuth it was shown that the formulas hold for the entire concentration range of the given system.

The energy constants of the ternary system lead-tin-bismuth were determined, a knowledge of which permits the plotting based on calculated data of the phase boundary surface for the given system.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

VIII. ПЕРЕХОД СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ОТ ОДНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ К ДРУГИМ

Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Н. Е. Пешехонова

В предыдущей статье [1] нами изложены результаты опытов, в которых изучалось влияние посторонних ионов на натриевую и калиевую функцию стеклянных электродов.

Рассмотрение литературных и наших экспериментальных данных позволяет заключить, что в результате воздействия на стеклянный электрод постороннего катиона электрод переходит к новой функции, соответствующей этому катиону [2—10]. Такой вывод из опытных данных находится в соответствии с ионообменной теорией стеклянного электрода [11].

Нас интересовал вопрос, в какой степени тот или иной электрод, обладавший определенной электродной функцией, способен осуществлять новую электродную функцию, т. е. действовать обратимо по отношению к иону, первоначально не содержавшемуся в составе стекла.

Для исследования перехода от натриевой к калиевой функции натриевый стеклянный электрод, прокалиброванный предварительно по растворам хлористого натрия, помещался на несколько дней в 1,0 *M* раствор хлористого калия. После этого проводилась калибровка электрода по растворам хлористого калия.

Исследования проводились с гальваническим элементом без переноса:

$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl},\ 1{,}0\,M\ \mathrm{NaCl}\ \text{или}\ \mathrm{KCl}\,\Big|\,\begin{matrix}\text{стеклянная}\\ \text{мембрана}\end{matrix}\,\Big|\,\mathrm{NaCl}\ \text{или}\ \mathrm{KCl},\ \mathrm{AgCl}\,|\,\mathrm{Ag}, \qquad (\mathrm{I})$$

в котором раствор слева от мембраны имел постоянную одномолярную концентрацию, а раствор справа имел переменную концентрацию от 1,0 до 0,001 *M*.

Электродвижущая сила этого элемента, обозначаемая в дальнейшем ΔE, сравнивалась с величиной ΔE_p, т. е. с такой э. д. с., которая соответствует гальваническому элементу со стеклянным электродом в предположении его идеальной натриевой или соответственно калиевой функции в исследованном диапазоне концентраций (см. [1]). Значения ΔE_p вычислены по формуле:

$$\Delta E_p = 2\vartheta \lg \frac{m'_{\mathrm{MCl}}\,\gamma'_{\pm\ \mathrm{MCl}}}{m''_{\mathrm{MCl}}\,\gamma''_{\pm\mathrm{MCl}}}, \qquad (1)$$

где m и $\gamma_{\pm}$ — молярность и средний коэффициент активности хлористого натрия или хлористого калия.

Результаты опытов представлены в табл. 1, где приведены значения ΔE, ΔE_p, и величина $(\Delta E/\Delta E_p)\cdot 100$, которая равна тангенсу угла наклона кривой, выражающей зависимость э. д. с. гальванического элемента от активности соответствующего электролита. Величина $(\Delta E/\Delta E_p)\cdot 100$ характеризует степень выполнения электродом данной функции (в процентах).

В том случае, если электрод точно функционирует как металлический, $\Delta E = \Delta E_p$.

Таблица 1

Переход стеклянных электродов от одной металлической функции к другой

Стекло												
Натриевое № 1							Калиевое № 3					
Состав раствора												
NaCl				KCl			KCl			NaCl		
Концентрация раствора	ΔE	ΔE_p	$\frac{\Delta E}{\Delta E_p}\cdot 100$	ΔE	ΔE_p	$\frac{\Delta E}{\Delta E_p}\cdot 100$	ΔE	ΔE_p	$\frac{\Delta E}{\Delta E_p}\cdot 100$	ΔE	ΔE_p	$\frac{\Delta E}{\Delta E_p}\cdot 100$
0,1	105	108	97,2	98	104	94,2	101	104	96,6	104	108	97,6
0,01	208	216	96,1	190	212	89,6	189	212	89,2	209	216	96,3
0,001	313	328	95,3	283	325	87,7	294	325	90,5	322	328	96,0

Для исследования перехода калиевых стеклянных электродов к натриевой функции мы вымачивали стеклянные электроды из калиевого стекла в 1,0 *M* хлористом натрии, а затем калибровали электроды по растворам хлористого натрия.

Одним из авторов настоящей статьи [11] при выводе зависимости потенциала стеклянного электрода от состава раствора рассмотрен переход стеклянного электрода от натриевой к водородной функции, т. е. случай обмена ионов натрия из стекла на ионы водорода из раствора. Принципиально основные положения и количественные соотношения ионообменной теории могут быть без изменения распространены на обмен других одновалентных ионов.

Действительно, некоторые литературные данные [3, 4, 6, 8, 12] позволяют предположить, что механизм действия стеклянного электрода в том виде, как его представляет ионообменная теория [11], применим и к тем случаям, когда стеклянный электрод обменивает ионы натрия на другие металлические ионы.

Результаты наших опытов, касающихся перехода электродов от одной металлической функции к другой, могут служить подтверждением такой возможности. Из табл. 1 видно, что образовавшиеся при вымачивании «обменные» калиевые электроды обладают калиевой функцией, составляющей 94% от той величины, которой обладал бы идеальный калиевый электрод, т. е. $(\Delta E/\Delta E_p)\cdot 100 = 94\%$. Калиевая функция на натриевом стекле выполняется тем лучше, чем выше концентрация хлористого калия. Исследуя переход калиевых электродов к натриевой функции, мы установили, что при 20° исходные стеклянные электроды, обладавшие 96%-ной калиевой функцией, почти полностью приобрели новую натриевую функцию (на 97%), а при 50° — на 100%.

Таким образом, результаты наших опытов позволяют утверждать, что при воздействии на стеклянный электрод с металлической функцией постороннего щелочного катиона электрод приобретает новую металлическую функцию, соответствующую этому катиону. Эта новая металлическая функция проявляется с точностью до 5%, т. е. примерно так же, как в ряде случаев водородная функция у электродов из соответствующих стекол.

Расчет констант обмена ионов для натриевых и калиевых стекол. Опытные данные [1, 13] показывают, что стеклянные электроды с натриевой и калиевой функциями могут применяться для определения активности ионов натрия и калия не только в чистых растворах натриевых и калиевых солей, но и в смешанных растворах их с солями других металлов, в определенных пределах концентраций. Допустимые пределы концентраций посторонних ионов различны для различных катионов; для калиевых стеклянных электродов эти пределы более ограничены, чем для натриевых. Это последнее обстоятельство, с точ-

ки зрения ионообменной теории, означает, что ионы калия из калиевого стекла легче вытесняются другими катионами, чем ионы натрия из натриевого стекла.

Как уже упоминалось, влияние посторонних ионов на поведение стеклянного электрода и полный переход его от одной металлической функции к другой должны подчиняться количественным соотношениям ионообменной теории, выведенным для случая обмена иона натрия на ионы водорода [11].

Основной величиной, характеризующей обмен ионов между стеклом и раствором, является константа равновесия ионообменной реакции. В нашем случае ионообменные реакции для натриевого и калиевого стекол могут быть выражены следующими схемами:

$$Na^+_{(ст)} + M^+_{(раств)} \rightleftarrows Na^+_{(раств)} + M^+_{(ст)}; \qquad (II)$$

$$K^+_{(ст)} + M^+_{(раств)} \rightleftarrows K^+_{(раств)} + M^+_{(ст)}. \qquad (III)$$

Константы равновесия этих реакций будут

$$K_{Na} = \frac{a_{M^+} N_{Na^+}}{a_{Na^+} N_{M^+}}, \qquad K_K = \frac{a_{M^+} N_{K^+}}{a_{K^+} N_{M^+}}, \qquad (2)$$

где a — активности соответствующих ионов в растворе; N — концентрации ионов в стеклянной фазе. Коэффициенты активности ионов в стеклянной фазе приняты постоянными.

Потенциал натриевого стеклянного электрода согласно простой ионообменной теории [11] связан с константой равновесия, называемой обычно константой обмена, уравнением

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg (a_{M^+} + K a_{Na^+}). \qquad (3)$$

Константа обмена является физико-химической характеристикой свойств стекла, указывающей разницу в прочности связей ионов натрия и ионов M^+ в стекле по сравнению со связью их в растворе, а следовательно, характеризующей и ту область состава смешанных растворов, в которой электрод будет проявлять натриевую (или калиевую) или M^+-функцию. Поэтому мы можем воспользоваться величинами константы обмена ионов натрия или калия из стекла на катионы из раствора для сравнительной характеристики влияния этих катионов на натриевую или калиевую функцию.

Для того чтобы по возможности строго рассчитать эти константы, найдем на основании ионообменной теории зависимость э. д. с. соответствующего гальванического элемента от состава раствора. Вывод, излагаемый ниже, сделан для стеклянного электрода из натриевого стекла, однако он полностью приложим и к случаю стеклянного электрода из калиевого стекла.

Электродвижущая сила гальванического элемента

$$-\underset{\varphi_1}{Ag} \,\Big|\, AgCl,\ NaCl\ 1,0\,M \,\Big|\, \underset{\varphi_2}{\text{натриевое стекло}} \,\Big|\, \underset{\varphi_3}{NaCl + MCl,\ AgCl} \,\Big|\, \underset{\varphi_4}{Ag^+}, \qquad (IV)$$

являющаяся суммой четырех скачков потенциалов на границах фаз, может быть с учетом ионообменной теории выражена следующим образом:

$$E = -\vartheta \lg a'_{Cl} + \vartheta \lg (a'_{M^+} + K a'_{Na^+}) - \vartheta \lg (a''_{M^+} + K a''_{Na^+}) - \vartheta \lg a''_{Cl} + \varphi_{ac} =$$

$$= \vartheta \lg \frac{a'_{Cl}\,(a'_{M^+} + K a'_{Na^+})}{a''_{Cl}(a''_{M^+} + K a''_{Na^+})} + \varphi_{ac} = \vartheta \lg \frac{a'_{MCl} + K a'_{NaCl}}{a''_{MCl} + K a''_{NaCl}}, \qquad (4)$$

где φ_{ac} — асимметрический потенциал стеклянного электрода; a' — активности электролитов в левом растворе элемента (IV); a'' — активности электролитов в правом растворе элемента (IV).

В наших опытах левый раствор в гальваническом элементе (IV) представлял собой раствор только хлористого натрия; следовательно, $a_{Cl} = 0$ и

$$E = \vartheta \lg \frac{Ka'_{NaCl}}{a''_{MCl} + Ka''_{NaCl}} + \varphi_{ac}. \quad (5)$$

Если электрод погружен в раствор, в котором он проявляет полную металлическую M^+-функцию, то в уравнении (5) можно пренебречь величиной Ka''_{NaCl} по сравнению с a''_{MCl}. Тогда

$$E = E_т = \vartheta \lg \frac{Ka'_{NaCl}}{a''_{MCl}} + \varphi_{ac} \quad (6)$$

или

$$\lg K_{Na} = \frac{E_т}{\vartheta} - \lg a'_{NaCl} + \lg a''_{MCl} + \frac{\varphi_{ac}}{\vartheta}. \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет определить константу обмена по данным для э. д. с. элемента (IV), в котором левая сторона стеклянной мембраны обладает полной натриевой, а правая — полной M^+-функцией.

Для случая калиевого стекла получается совершенно аналогичное уравнение

$$\lg K_K = \frac{E_т}{\vartheta} - \lg a'_{KCl} + \lg a''_{MCl} + \frac{\varphi_{ac}}{\vartheta}. \quad (8)$$

Результаты определения константы обмена ионов натрия на ионы водорода и ионов калия на ионы водорода для четырех температур представлены в табл. 2

Таблица 2*

Значения констант обмена ионов натрия ни ионы водорода и ионов калия на ионы водорода, рассчитанные по экспериментальным значениям э.д.с. — $E_т$

°C	Состав стекла в мол. %											
	Натриевые стекла						Калиевые стекла					
	№ 1			№ 2			№ 3			№ 4		
	$E_т$	φ_{ac}	K	$E_т$	φ_{ac}	K	$E_т$	φ_{ac}	K	$E_т$	φ_{ac}	K
0	201,5	3,5	0,49	202	3,0	0,51	82	9	0,0040	124	37	0,026
5	214,4	4,5	0,51	213	3,5	0,66	92	5	0,0059	120	25	0,030
0	222,0	2,5	0,60	224	3,5	0,67	99	0	0,0078	129	21	0,040
5	237,0	2	0,69	242	4,0	0,88	112	4,5	0,0088	135	15	0,051

* Стекло № 1: 75% SiO_2, 11% B_2O_3, 3% Al_2O_3, 11% Na_2O.
Стекло № 2: 71% SiO_2, 11% B_2O_3, 3% Al_2O_3, 15% Na_2O.
Стекло № 3: 71% SiO_2, 11% B_2O_3, 3% Al_2O_3, 15% K_2O.
Стекло № 4: 66% SiO_2, 9% B_2O_3, 5% Al_2O_3, 20% K_2O.
(состав стекол дан в мол. %).

Полученные нами значения констант K для натриевых стекол оказались на 12 порядков больше, чем значения соответствующей константы обмена для стекла ЭС-1 * ($K = 10^{-12}$) [8]. Это обстоятельство означает

* Стекло состава 6% CaO, 22% Na_2O, 72% SiO_2 (в вес %), обладающее водородной функцией в широком интервале pH.

проявление натриевой функции стеклами № 1 и № 2 в широком диап зоне pH и показывает, что при одном и том же значении a_{H^+}/a_{Na^+} о ношение N_{Na^+}/N_{H^+} в этих стеклах на 12 порядков больше, чем в сте ле ЭС-1.

Применяя затем формулы (7) и (8) к реакциям обмена ионов натри на ионы калия, лития, рубидия и ионов калия на ионы натрия и лити мы рассчитали из наших данных также значения констант обмена дл этих реакций при 20° С. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Значения констант обмена ионов натрия и ионов калия на другие металлические ионы

Обменивающиеся ионы		$E_т$	φ_{ac}	K
Натриевое стекло № 2	Na^+—H^+	202	3	0,5
	Na^+—K^+	225	2,5	25,0
	Na^+—Li^+	220	1,0	85,0
	Na^+—Rb^+	228	3,0	100,0
Калиевое стекло № 2	K^+—Na^+	232	9,0	1,5
	K^+—Li^+	207	23,5	25,0

Как отмечалось в предыдущей статье [1], щелочные катионы, а тан же ионы H^+, Mg^{2+}, NH_4^+ располагаются по уменьшающемуся влияни на натриевую функцию стеклянного электрода в следующий ряд $H^+ > K^+ > Li^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$.

Этот ряд для исследованных катионов в отношении влияния их на на триевое стекло совпадает с расположением их в табл. 3 по возрастани константы обмена. Таким образом при помощи константы обмена K м можем количественно охарактеризовать степень влияния посторонни ионов на натриевую функцию стеклянных электродов.

В расположении щелочных металлов в приведенном выше ряду обра щает на себя внимание место, занимаемое ионом лития, который влияе на натриевую функцию значительно меньше, чем ион калия, и больше чем ион рубидия.

Обмен ионов между стеклянной и водной фазами зависит в перву очередь от величины энергии связи обменивающихся ионов со стеклян ной фазой и от энергии связи их с водной средой. Можно предположить что в стеклянной фазе главную роль играет ионная связь, зависящая с размера ионов, к которой добавляется влияние поляризуемости анионо входящих в структуру стекла. Что касается связи ионов с водной средо то прочность ее зависит в основном от взаимодействия ионов с диполям воды, причем энергия связи в этом случае гораздо резче зависит от расстоя ния между частицами, чем энергия ионной связи в стеклянной фазе. Соо ношение между этими двумя видами энергии и определяет преимуществен ное направление ионообменной реакции. Следует подчеркнуть, однако что в понятие об этих энергетических соотношениях мы не включили т затрату энергии, которая может оказаться необходимой в том случае если ион, входя в стекло, встретит препятствие стерического характера Можно ожидать, что ионы более крупные, чем ионы натрия, наприме ионы калия или рубидия [14], будут испытывать стерические затруднени при проникновении их в натриевое стекло. Эти затруднения не должн были бы иметь места для ионов, меньших по размерам, чем ион натри например для иона лития.

Между тем, как показывает константа обмена, ион лития влияет на на триевую функцию стеклянного электрода значительно меньше, чем ио

лия (а на калиевую меньше, чем ион натрия). Возможно, что причиной омально малого, по сравнению с калием, влияния иона лития на натриевую функцию (а также и на калиевую) стеклянных электродов является обстоятельство, что баланс энергии взаимодействия иона лития с силикатными анионами и энергии гидратации литиевого иона (табл. 4) [15] обладывается в пользу последней.

Таблица 4

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Pb^+
Радиус иона	0,69	0,96	1,33	1,49
Энергия гидратации	121	98	80	74

Таким образом проникновение литиевого иона в силикатную решетку натриевого стекла оказывается энергетически невыгодным. Поэтому, несмотря на отсутствие стерических ограничений, литий в установленном нами ряду оказывается между калием и рубидием, а не перед калием, как можно было ожидать. Аналогичное рассуждение можно привести в объяснение того, что в ряду, характеризующем действие посторонних катионов на калиевое стекло, литий оказывается после натрия, а не перед ним.

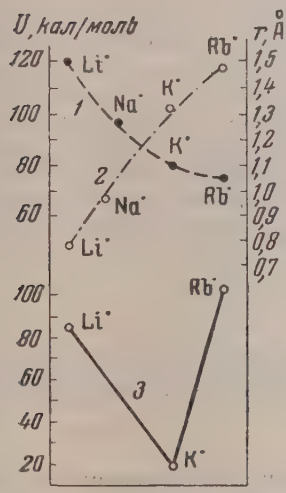


Рис. 1

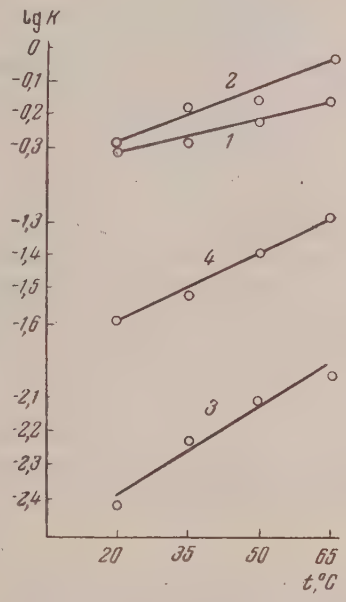


Рис. 2

Рис. 1. Сравнение влияния энергетических соотношений и стерических ограничений на обмен ионов между стеклом и раствором: *1* — энергия сольватации; *2* — ионный радиус; *3* — константа обмена

Рис. 2. Зависимость lg *K* от температуры для реакций обмена ионов натрия на ионы водорода и ионов калия на ионы водорода: *1* — стекло № 1; *2* — стекло № 2; *3* — стекло № 3; *4* — стекло № 4

Ион калия обладает бо́льшим размером, чем ион натрия, однако калий проникает в исследованные нами натриевые стекла легче, чем ион лития. Вероятно, энергия дегидратации калиевого иона, а также некоторая затрата энергии на преодоление стерических препятствий может, до известной степени, компенсироваться энергией взаимодействия иона калия со стеклянной фазой.

Ион рубидия, имеющий величину энергии гидратации, близкую к энергии гидратации калиевого иона, влияет на натриевую функцию стеклян-

ного электрода значительно меньше, чем калий. По-видимому, проникн вение иона рубидия в натриевое стекло ограничено его размерами.

Рис. 1 представляет собой графическую иллюстрацию только что и ложенных фактов и заключений. Мы сопоставили на этом рисунке три ра личные кривые: *1* изображает изменение энергии гидратации при перехо от лития к натрию, калию и рубидию, *2* показывает изменение ионного р диуса при таком же переходе, на кривой *3* представлены значения констан реакций обмена иона натрия на ион лития, калия, рубидия. Левая ветв кривой констант отражает ход кривой энергии гидратации, а правая ветв характеризует ход кривой размеров обменивающихся с натрием ионо т. е. эта кривая констант позволяет проиллюстрировать как влияние энер гетических соотношений, так и стерических ограничений, играющих рол при обмене ионов.

Касаясь вопроса о влиянии на натриевую функцию двухвалентны ионов, отметим, что ион магния хотя и имеет малый радиус (0,78 Å), н практически вовсе не влияет на натриевые стеклянные электроды, ио кальция оказывает на них заметно большее влияние. Можно полагать что аномально малое влияние иона магния на натриевую функцию стек лянных электродов в некоторой мере обусловлено его большой энергие гидратации (470 *ккал*) [15].

Располагая количественной характеристикой (константами обмена влияния посторонних ионов на натриевую и калиевую функцию стек лянного электрода, мы можем подтвердить наше предварительное заклю чение [1] относительно влияния температуры на поведение стеклянного электрода в смешанных растворах. Константы обмена ионов натрия и ка лия на ионы водорода на четырех исследованных нами стеклах возрастают с повышением температуры (табл. 2). Это увеличение лишь немного выходит за пределы ошибок определения, но в среднем тенденция к росту константы с повышением температуры проявляется довольно отчетливо, как это видно из рис. 2, где представлена зависимость $\lg K$ от температуры. Следовательно, повышение температуры смещает влево равновесие реакций обмена:

$$Na^+_{(ст)} + H^+_{(раств)} \rightleftarrows Na^+_{(раств)} + H^+_{(ст)},$$
$$K^+_{(ст)} + H^+_{(раств)} \rightleftarrows K^+_{(раств)} + H^+_{(ст)},$$

т. е. в сторону увеличения содержания натрия в одном случае и калия в другом в поверхностном слое стекла (при прочих равных условиях).

Выводы

1. Показано, что для натриевых стекол возможен переход стеклянных электродов от основной натриевой к калиевой функции, а для калиевых стекол возможен переход от калиевой к натриевой функции. Переход от одной металлической функции к другой объяснен на основании теории ионного обмена.

2. На основании положений ионообменной теории стеклянного электрода рассчитана константа обмена для четырех алюмоборосиликатных стекол. Установлено, что для реакции обмена $Na^+_{(ст)} + H^+_{(раств)} \rightleftarrows Na^+_{(раств)} + H^+_{(ст)}$ константа равновесия для исследованных натриевых алюмоборосиликатных стекол на 12 порядков больше, чем для стекла ЭС-1.

3. Рассчитанные значения констант подтверждают ранее ориентировочно установленный ряд, в который располагаются катионы щелочных металлов по их влиянию на натриевую или калиевую функцию стеклянных электродов [1]. Аномальное положение лития в этом ряду обсуждено с точки зрения энергетических соотношений в ионообменном процессе.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
6.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Н. В. Пешехонова, Журн. физ. химии, **32**, 19, 1957.
K. Horovitz, Zs. Phys., **15**, 369, 1923.
K. Horovitz, Zs. phys. Chem., **115**, 424, 1925.
С. И. Соколов и А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, **5**, 131, 1932.
Tendeloo, Kon. Ak. V. Wetensch. Proc. of the sect. of sc., **37**, 212, 1934.
B. Lenguel a. E. Blum, Trans. Farad. Soc., **30**, 461, 1934.
B. Lenguel a. A. Sammt, Zs. phys. Chem., **A181**, 55, 1937.
Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, Журн. физ. химии, **10**, 504, 513, 1937.
Haugaard, Nature, **140**, 66, 1937.
М. М. Шульц, Уч. зап. ЛГУ, 169; СХН, № 13, 80, 1953.
Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, **10**, 495, 1937.
H. Schiller, Ann. d. Phys., **74**, 105, 1924.
М. М. Шульц и Т. М. Овчинникова, Вест. ЛГУ, № 2, 129, 1954.
V. M. Goldschmidt, Ber., **60**, 1270, 1927.
К. П. Мищенко и А. В. Сухотин, Журн. физ. химии, **27**, 26, 1953.

THE TRANSITION OF GLASS ELECTRODES FROM ONE METALLIC FUNCTION TO ANOTHER

B. P. Nikol'skiĭ, M. M. Shulz* and *N. V. Peshekhonova *(Leningrad)*

Summary

It has been shown that it is possible for glass electrodes of sodium glass to pass over om the basic, sodium function to that of potassium and for potassium glasses to pass ver from the potassium to the sodium function. An explanation of the transition has een presented, from the point of view of ion exchange.

Based on the principles of the ion exchange theory of the glass electrode the exchange onstants have been calculated for four alumoborosilicate glasses. For the exchange reac- on $Na^{+}_{gl} + H^{+}_{sol} \rightleftarrows Na^{+}_{sol} + H^{+}_{gl}$ the equilibrium constant for the sodium alumoboro- licate glasses investigated was by 12 orders of magnitude higher than that for the glass C-1.

The calculated values for the constants confirm the earlier tentatively established rder of arrangement of alkaline metal cations as to their effect on the sodium and potas- ium function of the glass electrodes. The anomalous position of lithium in this series as been confirmed and has been discussed from the viewpoint of energy relationships n the ion exchange process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ БОРАТОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПО МЕТОДУ ИНДИФФЕРЕНТНОГО КОМПОНЕНТА

В. Ф. Бойко

По вопросу о составе тонкодисперсных боратов никеля и кобальта в литератур существуют противоречивые данные [1]. Одни авторы утверждают, что объемистые гело образные осадки, образующиеся при смешении растворов солей никеля или кобальта боратами щелочных металлов, являются боратами никеля и кобальта. При этом разны исследователи приводят различный состав найденных боратов. Другие приходят к вы воду, что при смешении указанных растворов солей выпадают в осадок гидроокиси ме таллов, прочно удерживающие поглощенные борат-ионы. Многие исследователи схо дятся на том, что в этих случаях образуются смеси аморфных боратов различного со става, исследование которых весьма затруднительно.

Главной причиной таких противоречивых данных о составе указанных продукто является, по нашему мнению, тонкодисперсная гелеобразная структура получаемы препаратов.

Тонкодисперсные твердые фазы обладают резко выраженной сорбционной способ ностью и могут поглощать из растворов значительные количества как воды, так и дру гих компонентов системы. Определить раздельно содержание данного компонента входящего в состав исследуемой тонкодисперсной фазы, и содержание этого же компо нента, адсорбированного на его поверхности, представляет затруднение, которое не уда валось преодолеть известными до настоящего времени методами анализа.

В предыдущей статье [2] было показано, что задача определения состава тонкоди персных твердых фаз в многокомпонентных системах может быть успешно решена пу тем исследования тонкодисперсных систем по уточненному нами методу индифферен ного компонента. Там же описана сущность метода и техника его применения.

В данной работе поставлена задача показать, что при помощи метод индифферентного компонента появляется возможность внести ясност в вопрос о существовании и составе аморфных боратов никеля и кобальта Кроме того, мы задались целью проследить изменения, которые прои ходят с полученными продуктами во времени, с увеличением возраста пре паратов.

Экспериментальная часть

Система 1. $NiO — B_2O_3 — H_2O — CaCl_2$. Препарат, взятый для исследова ния, был получен путем медленного добавления к 0,1 *M* раствору тетрабората натри 0,1 *M* раствора $NiCl_2$. Растворы смешивались в молярных отношениях $NiO : B_2O_3 =$ $= 1 : 4$. Такой избыток B_2O_3 является достаточным для достижения слабощелочно среды и практического постоянства pH раствора на все время протекания реакции. По лученный осадок отделялся от маточного раствора фильтрованием при разрежении, по сле чего отжимался под прессом для более полного удаления маточного раствора.

Отжатый препарат промывался раствором борной кислоты концентрации, бли кой к максимальной при комнатной температуре.

Промывание производилось декантацией на протяжении месяца, сначала три, затем два раза в сутки. После этого препарат был промыт раствором индифферентно компонента — хлористого кальция, пятикратной декантацией на протяжении суток Отмытый препарат помещался в приготовленные пробы растворов $CaCl_2$. Чтобы исклю чить возможность получения случайных ошибок опыта, мы готовили не 2, а 4 пробы Эти пробы выдерживались на протяжении двух месяцев для установления сорбционно го равновесия, после чего подвергались анализу. Для анализа одновременно брали навески жидкой фазы и остатка из каждой пробы. В жидких фазах определялось содер жание $CaCl_2$, а в остатках содержание NiO, B_2O_3 и $CaCl_2$. Содержание NiO и B_2O_3 опре делялось также в жидкой фазе. Оно не превышало 0,1%, и им можно было пренебреч Определение содержания $CaCl_2$ производилось по хлору, весовым методом, определе ние никеля при помощи диметилглиоксима и в виде окиси никеля, содержание B_2O определялось титрованием 0,1 *N* раствором NaOH, в присутствии маннита, по фено фталеину.

Полученные данные приводятся в таблице. По данным анализа построена диаграмма состав — состояние — концентрация (рис. 1). Эта диаграмма представляет собой ортогональные проекции на горизонтальную и вертикальную плоскости пространственной фигуры — прямоугольного тетраэдра. На верхнюю часть диаграммы — плоскость треугольника OXY — нанесены точки, выражающие процентное содержание индифферентного компонента $CaCl_2$ в жидких фазах и NiO и $CaCl_2$ в остатках. Через точки состава жидких фаз и остатков проведены прямые состава остатков, пересекающиеся на диаграмме (рис. 1) в одной общей точке E_1. Общая точка пересечения прямых состава остатков соответствует наличию в исследуемой

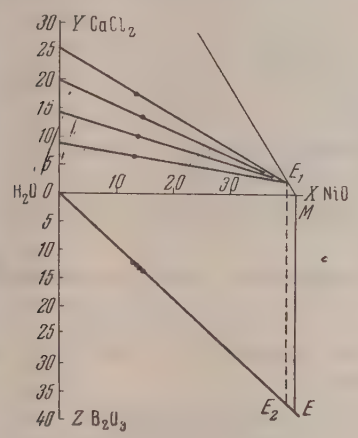


Рис. 1

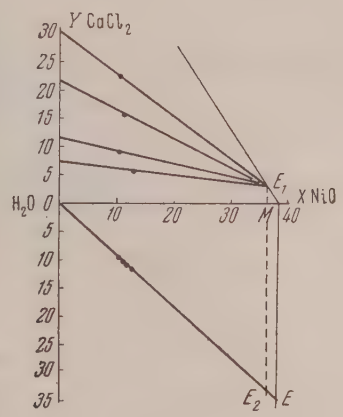


Рис. 2

системе индивидуального химического соединения, а также указывает на достижение величины практически предельной адсорбции индифферентного компонента $CaCl_2$. На нижнюю часть диаграммы — плоскость XZ — нанесены точки, выражающие процентное содержание NiO и B_2O_3 в остатках. Точки, соответствующие содержанию B_2O_3 в жидких фазах, совпадают с началом координат, поскольку количество B_2O_3 в жидких фазах практически равно нулю. Из начала координат через точки состава остатков проводим прямую. Точка пересечения этой прямой с прямой, проведенной через точку E_1 параллельно оси ординат, E_2 выражает содержание NiO и B_2O_3 в исследуемой твердой фазе, содержащей адсорбированный индифферентный компонент $CaCl_2$.

Для нахождения истинного состава твердой фазы графическим способом из точки Y, отвечающей 100% индифферентного компонента $CaCl_2$, через точку состава остатков E_1 проводим прямую до пересечения ее с осью абсцисс в точке M. Из точки M опускаем перпендикуляр до пересечения его с прямой, проведенной из начала координат (точки O) через точку E_2. Координаты точки пересечения этих прямых E и выражают истинный состав твердой фазы.

Найденный графическим способом (рис. 1) и вычисленный путем расчета по данным анализа состав твердой фазы в исследованоной системе 1 можно выразить химической формулой $NiO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ (см. таблицу).

Система 2. NiO — B_2O_3 — H_2O — $CaCl_2$. Твердая фаза, находящаяся в этой системе, приготовлена таким же способом, как и в системе 1, отличается только возрастом, который к моменту анализа достигал 15 месяцев. Все определения производились аналогично системе 1. Данные анализа приведены в таблице. По данным анализа построена диаграмма состав — состояние — концентрация (рис. 2). Состав твердой фазы,

Таблица

Данные анализа систем: $NiO—B_2O_3—H_2O—CaCl_2$ и $CoO—B_2O_3—H_2O—CaCl_2$

(Индифферентный компонент CaCl)

Система	Наименование систем	№ проб	Данные анализа, %				Вычислено по данным анализа, %			Велич. пред. адсорбции	Возраст препарата, месяцы	Состав твердой фа
			жидкая фаза $CaCl_2$	Остаток								
				$CaCl_2$	B_2O_3	NiO, CoO	NiO, CoO	B_2O_3	H_2O			
1	$NiO—B_2O_3—H_2O—CaCl_2$	1	29,73	18,38	14,31	15,38	37,77	35,11	27,11	2,64	3	$NiO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$
		2	21,32	12,87	15,39	16,60						
		3	11,80	7,96	14,15	15,20						
		4	7,73	5,27	16,70	17,97						
2	$NiO-B_2O_3—H_2O—CaCl_2$	1	25,46	17,65	12,60	13,51	41,39	38,61	20,0	2,04	15	$NiO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$
		2	19,82	13,42	13,63	14,59						
		3	14,23	10,05	12,88	13,83						
		4	8,82	6,65	12,20	13,08						
3	$CoO—B_2O_3—H_2O—CaCl_2$	1	21,94	17,72	7,48	8,02	37,79	35,10	27,11	2,61	3	$CoO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$
		2	16,64	13,57	7,52	8,06						
		3	12,91	10,66	7,46	8,12						
		4	8,63	7,24	7,83	8,40						
4	$CoO—B_2O_3—H_2O—CaCl_2$	1	25,52	20,40	8,26	8,84	41,39	38,51	20,10	2,03	15	$CoO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$
		2	19,88	15,69	8,82	9,51						
		3	14,22	11,68	7,89	8,44						
		4	8,86	7,31	8,53	9,22						

найденный графическим способом и вычисленный по уравнениям, отве чает формуле: $NiO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ (таблица).

Системы 3 и 4. $CoO — B_2O_3 — H_2O — CaCl_2$. Препарат для исследования гото вился с добавлением 0,1 *М* раствора $CoCl_2$ к 0,1 *М* раствору буры. Отношение CoO : B_2O_3 равно 1 : 5. Полученный осадок отделялся от маточного раствора фильтрован ем, отжимался под прессом и промывался декантацией 4%-ным раствором борной кисло ты на протяжении месяца, а затем на протяжении суток — раствором индифферентно компонента.

Отмытый препарат помещался в приготовленные пробы растворов индифферен ного компонента $CaCl_2$ и выдерживался для установления адсорбционного равновесия В системе 3 пробы анализировались через 2 месяца, а в системе 4 через 15 месяцев В последнем исследовании ставилась задача выяснить изменения, которым подвергаетс препарат в процессе старения. Техника проведения анализа та же, что и в системах 1 и 2.

Данные анализа приведены в таблице. Диаграммы, построенные п данным анализа, по типу аналогичны диаграммам рис. 1 и 2. Найденны состав твердой фазы в системе 3 соответствует формуле: $CoO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ а в системе 4 формуле: $CoO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$.

Обсуждение результатов

Полученные данные исследования двух систем $NiO — B_2O_3 — H_2O$ — $CaCl_2$ и двух систем $CoO — B_2O_3 — H_2O — CaCl_2$ показывают, что соста продуктов взаимодействия растворов солей никеля и кобальта с боратам щелочных металлов можно выразить простыми химическими формулами Простота стехиометрических отношений и постоянство их при изменени условий указывают на то, что в исследованных системах твердыми фазам являются индивидуальные химические соединения — бораты никеля кобальта.

Полученные бораты представляют собой гелеобразные твердые вещест ва, практически не растворимые в воде, но хорошо растворимые в ки слотах. Борат никеля зеленого, а борат кобальта розового цвета.

Исследование препаратов в разном возрасте показывает, что в про цессе старения они подвергаются существенным изменениям. Эти изме нения отразились на их сорбционной способности. Величина практическ предельной адсорбции $CaCl_2$ в системе 1, где возраст препарата — 3 ме

да, составляет 2,64%, а в возрасте 15 месяцев (система 2) 2,04%. Те же данные получены и в результате анализа систем 3 и 4.

В системе 3, где твердая фаза исследовалась в возрасте 3 месяцев, величина предельной адсорбции $CaCl_2$ достигает 2,61%, а в системе 4, где возраст препарата 15 месяцев,— 2,03%.

Уменьшение сорбционной способности тонкодисперсных фаз происходит вследствие уменьшения их степени дисперсности и увеличения степени упорядоченности отдельных скоплений молекул; это, в свою очередь, приводит их к дегидратации. Борат никеля и кобальта в возрасте 3 месяцев содержит 3 моля воды на 1 моль B_2O_3, а в возрасте 15 месяцев — только 2 моля.

Изменения тонкодисперсных фаз, происходящие в процессе их старения, наблюдались нами и на других объектах исследования: оксихлоридах железа и цинка [3, 4]. При этом были отмечены более глубокие изменения: не только уменьшение сорбционной способности и степени гидратации, но также изменение стехиометрического отношения между компонентами и образование новых соединений.

У боратов никеля и кобальта происходит только уменьшение сорбционной способности и уменьшение степени гидратации, т. е. они являются более устойчивыми соединениями по сравнению с оксихлоридами железа и цинка.

Применение метода индифферентного компонента, таким образом, позволяет решить поставленную задачу и ответить вполне определенно на вопрос о существовании и составе боратов никеля и кобальта.

Выводы

1. Исследованы продукты взаимодействия растворов солей никеля и кобальта с боратами щелочных металлов по методу индифферентного компонента.

2. Установлено, что указанные продукты являются индивидуальными химическими соединениями — боратами никеля и кобальта.

3. Состав найденных боратов выражается формулами: $NiO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$ и $CoO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$. Содержание воды изменяется в процессе старения препарата с 3 до 2 молей на 1 моль B_2O_3.

4. На примере исследования боратов никеля и кобальта показаны преимущества применения метода индифферентного компонента для исследования твердых фаз в тонкодисперсных многокомпонентных системах.

Кубанский сельскохозяйственный институт, Краснодар

Поступила в редакцию 6.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorg. and theoret. chem., 5, 1946.
2. В. Ф. Бойко, Журн. физ. химии, 32, 35, 1958.
3. В. Ф. Бойко, Журн. общ. химии, 25, 1250, 1955.
4. В. Ф. Бойко, Журн. неорг. химии, 2, 422, 1957.

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF FINELY DISPERSE NICKEL AND COBALT BORATES BY THE INERT COMPONENT METHOD

V. F. Boiko (Krasnodar)

Summary

The products of the interaction of nickel and cobalt salt solutions with alkaline metal borates have been investigated by the inert component method. These products have been found to be individual chemical compounds — the borates of nickel and cobalt. The composition of these borates is expressed by the formula: $NiO.B_2O_3.nH_2O$ and $CoO.B_2O_3 \cdot nH_2O$. The water content changes during the process of aging of the preparation from 3 to 2 moles for mole B_2O_3.

On the example of the nickel and cobalt borates the advantages have been shown of applying the inert component method of solid phase investigation to finely disperse multicomponent systems.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВ

II. СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ОПТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ФТАЛОЦИАНИНОВ

А. Т. Вартанян и И. А. Карпович

В предыдущей статье [1] были описаны результаты исследовани электропроводности и фотопроводимости фталоцианинов в вакууме в кислороде. В настоящей статье приводятся спектральные кривые фото проводимости этих красителей и значения оптической энергии актива ции. Методика исследования была описана в упомянутой статье [1]. Иссле довались фталоцианин без металла (Фт) и фталоцианины меди (Фт-Cu) цинка (Фт-Zn) и магния (Фт-Mg).

Спектральная зависимость фотопроводи мости. Кривые 2 и 3 на рис. 1 показывают зависимость фототока от длины волны для тонкого и толстого слоев * Фт, подвергнутых тщатель ному обезгаживанию. Ка видно из рисунка, эти кри вые сильно различаются меж ду собой не только по кон туру, но и по положени максимумов. В то время ка для тонкого слоя положени максимумов фототока соот ветствует положению макси мумов поглощения (крива 1), для толстого слоя ма симумы фототока наблюдают ся вблизи краев полосы по глощения.

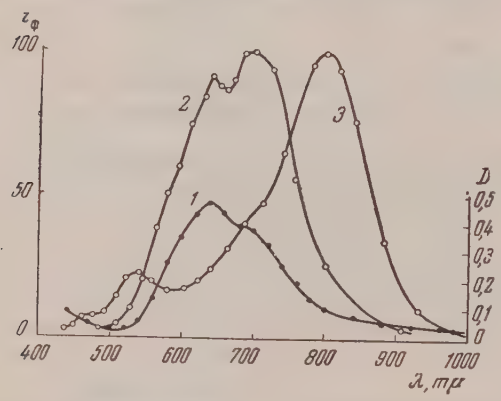


Рис. 1. Фталоцианин: *1* — поглощение возогнанного слоя; *2* — спектральное распределение фототока для тонкого слоя; *3* — то же для толстого слоя. Единицы измерения произвольные

Это различие становитс еще более отчетливым, есл кривые *2* и *3* пересчитать н одинаковую интенсивность па дающего излучения (рис. 2 кривые *2* и *5* соответственно) Аналогичные результаты в отношении влияния толщины слоя на форм спектральной кривой фоточувствительности были получены и для Фт-Cu Фт-Zn и Фт-Mg. Так как фотопроводимость тщательно обезгаженных сло ев почти линейно зависит от интенсивности освещения L [1], то выраже ние $i_ф/L$, принятое в данном случае за меру относительной фоточувстви тельности, не зависит от интенсивности освещения. Из сопоставлени кривых *1* и *2* на рис. 2 видно, что спектральная кривая фоточувствитель ности тонкого слоя находится в удовлетворительном соответствии с кри вой поглощения.

Провал на кривой фоточувствительности толстого слоя в области ма

* «Тонкими» мы называем слои, через которые даже наиболее сильно поглоща мый свет проходит без значительного ослабления (тонкими можно считать слои с оп тической плотностью $D<0,5$ в максимуме поглощения). Под «толстыми» подразуме ваются слои, практически не прозрачные для света в области максимального погло щения.

ального поглощения нельзя приписать фильтрующему действию части я, удаленной от электродов, так как в опытах с толстыми слоями свеение производилось со стороны кварцевой подложки, на которой находись платиновые электроды. Этот провал нельзя также целиком объясть и тем, что при расчете фототока на одинаковую интенсивность падаюго излучения не учитывались потери при отражении, так как обычно не превышают 15—20%, и, кроме того, в отношении отражения различ между тонким и толстым слоем сводится в основном лишь к различию гражении на задней поверхности слоя, до которой свет доходит ослабным. Главная причина падения фоточувствительности в области макального поглощения, по-видимому, состоит в том, что высокая концентрация носителей а, создаваемая сильно поглощаемым светом в тонком поверхтном слое, увеличивает ветность рекомбинации [2], и тому выход фототока на единицу поглощенной энергии оказается меньше, чем на краях осы поглощения. Этот эффект хорошо известен для неганических полупроводников.

На спектральной кривой фоточувствительности тонкого я эффект падения фоточувстельности в области сильнопоглощения должен сказать, в меньшей степени, так как лощенная тонким слоем энеря быстро убывает при длих волн, расположенных вблиидлины волны максимальнопоглощения, приблизительследуя кривой поглощения. этому для тонких слоев оказается возможным получить ектральные кривые фоточувительности, находящиеся в ответствии со спектрами пощения. Тем не менее эффект давления проявляется и на нких слоях. Это видно из того, что слабым максимумом поглощения ычно соответствуют более сильные и четко выраженные максимумы точувствительности.

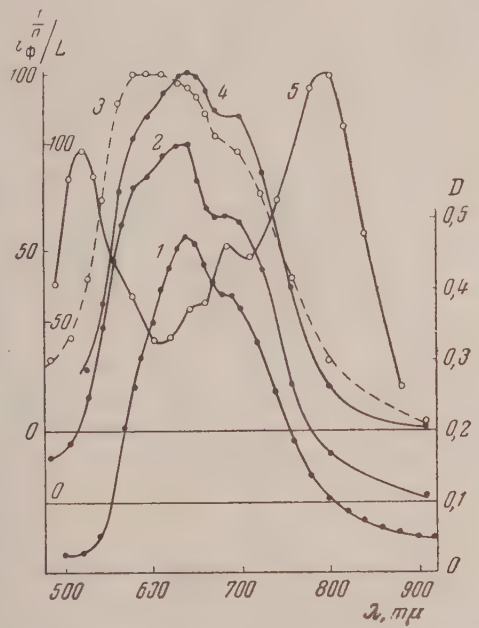


Рис. 2. Фталоцианин: *1* — поглощение возогнанного слоя; *2* — $i_ф / L$ для тонкого слоя при $n=0{,}95$; *3* — $i_ф / L$ для того же слоя при $n=0{,}68$; *4* — $i_ф^{1/0{,}68} / L$ для того же слоя при $n = 0{,}68$; *5* — $i_ф / L$ для толстого слоя при $n \approx 1$. Единицы измерения фоточувствительности произвольные

На рис. 2 (кривая *3*) приведена спектральная кривая фоточувствительсти $i_ф/L$ для тонкого слоя Фт, обработанного в кислороде (450 *мм*) при 0°. Фоточувствительность такого слоя была примерно в шесть раз больше, чем до обработки. В области коротких волн кривая *3* заметно отличается от кривой *2*. Такое расхождение обусловлено нелинейной зависимостью фототока от интенсивности освещения ($i_ф = kL^n$, $0{,}5 \leqslant n < 1$), следствие чего фоточувствительность $i_ф/L$ оказывается функцией L. я данного слоя $n = 0{,}68$. Принимая во внимание, что в пределах полоа поглощения n почти не зависит от длины волны и в достаточно широх пределах (1 : 1000) от уровня освещенности [1], за меру относительй фоточувствительности можно принять не зависящее от L выражение i^n/L. Пересчет кривой *3* с учетом нелинейности дает кривую *4*, находяуюся в достаточно хорошем согласии с кривой *2*.

Фоточувствительность тщательно обезгаженных тонких слоев фтал цианинов была настолько мала по абсолютной величине, что ее спектрал ное распределение лишь с трудом могло быть промерено на нашей устано ке. При этом приходилось работать при относительно широких щеля монохроматора (0,5 *мм*). Чтобы при меньшей ширине щелей монохромат ра (0,25 *мм*) фототоки были достаточно сильными, слои Фт-Cu, Фт-Z и Фт-Mg после их нанесения не подвергались дополнительному обезг живанию при 150—200° С. Как правило, фотопроводимость таких сло даже в условиях вакуума заметно отличалась от линейной ($n \approx 0{,}85$

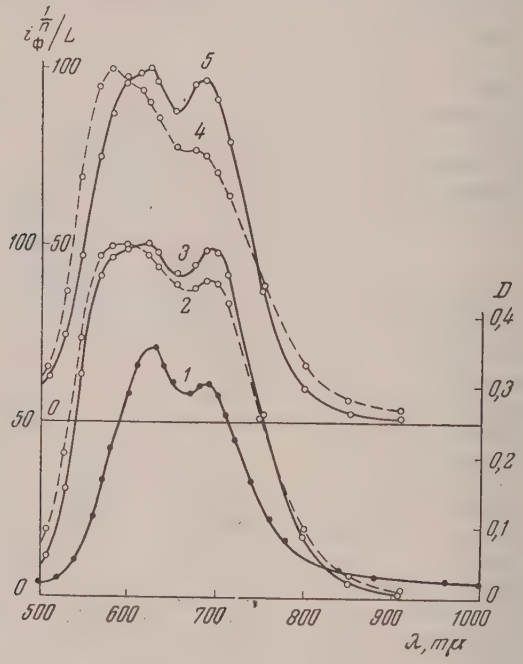


Рис. 3. Фталоцианин меди: *1* — поглощение возогнанного слоя; *2* — $i_ф/L$ для тонкого слоя при $n = 0{,}85$; *3* — $i_ф^{1/0,85}/L$ для того же слоя при $n=0{,}85$; *4*—$i_ф/L$ для того же слоя при $n = 0{,}6$; *5* — $i_ф^{1/0,6}/L$ для того же слоя при $n = 0{,}6$. Единицы измерения фоточувствительности произвольные

На рис. 3 приведены спектральные кривые фоточувствительности тонкого слоя Фт-Cu в вакууме (n=0,85) и в кислороде (n = 0,6), рассчитанные без учета нелинейности фотопроводимости (кривые *2* и *4*). Фоточувствительность слоя в кислороде была примерно в 10 раз больше, чем в вакууме. Эти кривые, как и кривые для Фт, отличаются между собой особенно в коротковолновой области. Однако кривые *3* и *5*, рассчитанные по тем же данным, что и кривые *2* и *4*, но с учетом нелинейности фототока, оказываются почти тождественными и соответствующими кривой поглощени (кривая *1*). Подобные результаты были получены и для Фт-Zn и Фт-Mg. На рис. 4 и 5 приведены спектральные кривые фоточувствительности дл этих красителей, построенные с учетом нелинейности фотопроводимост.

Таким образом, введение кислорода в слои фталоцианинов увеличивает общую фотоэлектрическую чувствительность; спектральные кривые относительной фоточувствительности при этом не претерпевают значительных изменений, если учесть нелинейность фототока.

Оптическая энергия активации. Для определения оптической энергии активации $\mathcal{E}$ мы использовали два независимых метода, которые уже применялись в исследованиях с неорганическими фотопроводниками: метод $\lambda_{1/2}$ и метод «фотоэлектрических прямых».

Согласно Моссу [3], длина волны, для которой фоточувствительность падает наполовину от ее величины в максимуме, непосредственно предшествующем экспоненциальному падению ($\lambda_{1/2}$), может рассматриваться как «длинноволновая граница» фотопроводимости и служить для определения оптической энергии активации $\mathcal{E}_{\lambda_{1/2}}$. Как видно из рис. 6, в области длинных волн фоточувствительность фталоцианинов экспоненциально убывает с увеличением длины волны. Значения $\lambda_{1/2}$, определенные по спектральным кривым фоточувствительности тонких слоев, равны 750 mμ для Фт и Фт-Cu и 770 и 820 mμ для Фт-Zn и Фт-Mg соответственно. Максимум фоточувствительности Фт-Mg, непосредственно предшествующий экспоненциальному падению, выражен недостаточно отчетливо. Вследствие этого $\lambda_{1/2}$ для Фт-Mg могло быть определено только приблизительно. Энергии активации $\mathcal{E}_{\lambda_{1/2}}$, соответствующие полученным $\lambda_{1/2}$, составляют 1,64 eV для Фт и Фт-Cu и 1,61 и 1,51 eV для Фт-Zn и Фт-Mg соответственно.

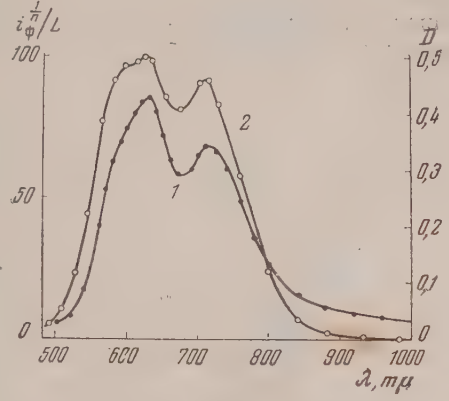


Рис. 4. Фталоцианин цинка: *1* — поглощение возогнанного слоя, *2* — $i_ф^{1/0,82}/L$ для тонкого слоя при $n = 0,82$. Единицы измерения произвольные

Для точного определения оптической энергии активации спектральные кривые фоточувствительности толстых слоев не могут быть использованы, так как в случае толстого слоя значение $\lambda_{1/2}$ определяется не по истинному, а по кажущемуся максимуму. Разница в значениях $\lambda_{1/2}$ для тонкого и толстого слоев может быть 100 mμ и более. Действительно, в то время как для тонкого слоя Фт $\lambda_{1/2} = 750$ mμ (рис. 2, кривая *2*), для толстого слоя $\lambda_{1/2} = 845$ mμ (кривая *5*). Это дает энергетическое расхождение примерно на 0,2 eV. Заметим, что нелинейность фототока, сказывающаяся на форме спектральной кривой фоточувствительности тонкого слоя, почти не оказывает влияния на значение $\lambda_{1/2}$ и, следовательно, $\mathcal{E}_{\lambda_{1/2}}$.

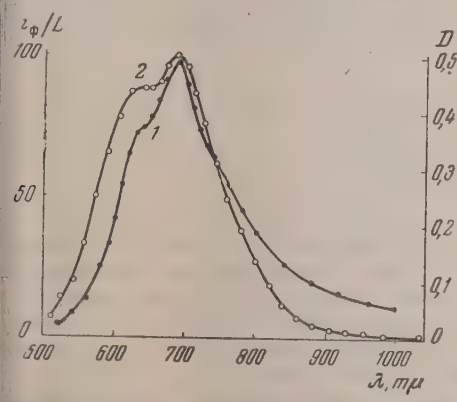


Рис. 5. Фталоцианин магния: *1* — поглощение возогнанного слоя; *2* — $i_ф^{1/0,86}/L$ для тонкого слоя при $n = 0,86$. Единицы измерения произвольные

Оптическую энергию активации можно определить также методом «фотоэлектрических прямых». Ланге и Шмидт [4] показали, что для фототока, возникающего при освещении фотопроводника суммарным светом черного тела, имеющего температуру T, выполняется соотношение $i_ф = AT^2 \exp(-\mathcal{E}_ф/kT)$, из которого следует линейная зависимость меж-

ду $\lg(i_\Phi / T^2)$ и $1/T$. Наклон прямой определяет величину оптическо энергии активации $\mathcal{E}_\Phi$.

В наших опытах по определению оптической энергии активации эти методом источником излучения служила «температурная» лампа с вол фрамовой лентой. Лампа была отградуирована по току накала на я костные температуры от 1000 до 2000° С в свете эффективной длин волны 656 mμ.

Для всех исследованных фталоцианинов мы получили вполне удо летворительные «фотоэлектрические прямые». Однако, как показали оп ты, слои даже одного и того же красителя, но с различными значени ми $n < 1$ дают «фотоэлектрические прямые», имеющие различный накло Например, для слоя Фт-Zn при $n \approx 1$ была получена прямая *3* на рис. из наклона которой следует $\mathcal{E}_\Phi = 1{,}61$ eV. Для того же слоя, имеюще

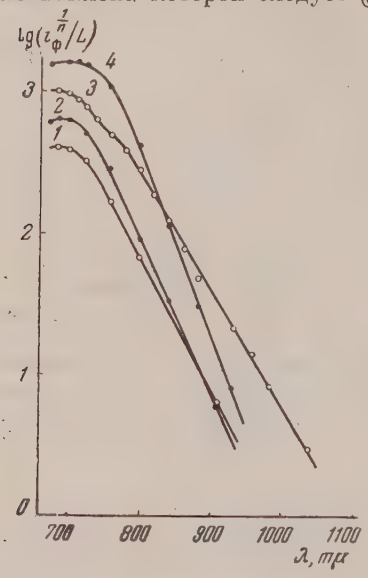


Рис. 6

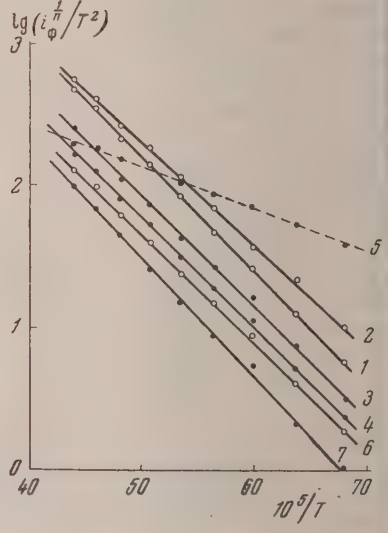


Рис. 7

Рис. 6. Длинноволновый спад фоточувствительности в полулогарифмическом масшта (тонкие слои): *1* — Фт; *2* — Фт-Cu; *3* — Фт-Mg; *4* — Фт-Zn. Единицы измерения пр извольные

Рис. 7. «Фотоэлектрические прямые»: *1* — Фт, тонкий слой, $n = 0{,}84$; *2* — Фт, толсты слой, $n = 0{,}75$; *3* — Фт-Zn, тонкий слой, $n = 0{,}94$; *4* — то же, $n = 0{,}51$; *5* — то ж $n = 0{,}51$, $\lg \frac{i_\Phi}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$; *6* — Фт-Cu, тонкий слой, $n = 0{,}94$; *7* — Фт-Mg, тонки слой, $n = 0{,}74$

$n \approx 0{,}5$, после обработки в кислороде, была получена прямая *5*, из на клона которой следует $\mathcal{E}_\Phi \approx 0{,}6$ eV. При промежуточных значениях получаются значения $\mathcal{E}_\Phi$, промежуточные между указанными выше пр дельными значениями. Следовательно, при нелинейной фотопроводимост оптические энергии активации не могут быть определены из наклонс прямых $\lg(i_\Phi / T^2) = f(1/T)$. Однако если вместо $\lg(i_\Phi / T^2)$ откла дывать по оси ординат $\lg(i_\Phi^{1/n} / T^2)$, учитывая тем самым нелине ность фотопроводимости, то по-прежнему получаются вполне удовлетв рительные прямые, наклон которых для слоев с $n \neq 1$ оказывается т ким же, как и для слоев с $n = 1$. Прямой *5* на рис. 7 соответству прямая *4*, рассчитанная с учетом нелинейности фотопроводимости. О имеет такой же наклон, как и прямая *3*, полученная для того же сло при $n \approx 1$.

Толщина слоя также оказывает влияние на наклон «фотоэлектрических прямых». Для толстых слоев получаются меньшие значения $\mathcal{E}_ф$, чем для тонких. В то время как для тонкого слоя, например, Фт $\mathcal{E}_ф = 1{,}64$ eV (рис. 7 прямая *1*), для одного из толстых слоев этого красителя $\mathcal{E}_ф$ было равно 1,46 eV (рис. 7, прямая *2*). Из сказанного явствует, что значения $\mathcal{E}_ф$, полученные для тонких слоев с учетом нелинейности фотопроводимости, являются постоянными, характерными для данного красителя, и могут рассматриваться как оптические энергии активации. Для исследованных фталоцианинов значение оптической энергии активации, полученные обоими методами, а также термические энергии активации, найденные ранее [1], сопоставлены в таблице.

Краситель	Оптическая энергия активации $\mathcal{E}$, eV		Термическая энергия активации $\mathcal{E}$, eV
	$\mathcal{E}_{\lambda_1/2}$	$\mathcal{E}_ф$	
Фт	1,64	1,61	1,7
Фт-Cu	1,64	1,63	1,7
Фт-Zn	1,61	1,59	1,8
Фт-Mg	1,51	1,53	(1,2)

Из таблицы видно, что оба метода определения оптической энергии активации приводят к почти совпадающим значениям. Имеющиеся небольшие расхождения находятся в пределах ошибок измерений. Такое совпадение было установлено нами также и для красителей других классов: виолантрона, пирантрона [5], пинацианола, ортохрома Т и др. [6].

Следует заметить, что Мейер [7], пользуясь методом «фотоэлектрических прямых», нашел для энергии активации Фт-Cu меньшую величину, а именно 1,3 eV. К сожалению, в его статье нет указаний на характер зависимости фототока от интенсивности освещения (значение n), и поэтому невозможно указать причину расхождения. Но если n было равно 0,85, то этого было бы уже достаточно, чтобы получить 1,63 eV при условии учета нелинейности фототока.

Полученные нами оптические энергии активации соответствуют началу крутого подъема кривой поглощения красителей в твердом состоянии. Этот факт может быть использован для грубой оценки оптической энергии активации по кривым поглощения твердых слоев.

Из таблицы видно также, что оптические энергии активации для Фт, Фт-Cu и Фт-Zn близки к термическим энергиям активации. В предыдущей статье [1] уже указывалось, что противоречащее теории небольшое превышение термических энергий активации над оптическими может быть обусловлено влиянием энергетических барьеров между микрокристалликами на температурную зависимость электропроводности возогнанных слоев. Следует также заметить, что вследствие небольшого температурного интервала, использованного при измерении температурной зависимости электропроводности тщательно обезгаженных слоев, точность определения величины ε не может быть высокой.

Термическая энергия активации Фт-Mg примерно на 0,3 eV меньше, чем оптическая. Имеются основания полагать, что проводимость исследованных слоев для этого красителя, несмотря на старания получить обезгаженные слои, была примесной.

Обсуждение результатов

Данное в предыдущей статье [1] объяснение значительного роста фотопроводимости фталоцианинов в присутствии кислорода, основанное на представлении о первичном образовании экситонов при поглощении света, согласуется с тем, что спектральное распределение фоточувствительности тонких слоев (как освобожденных от кислорода, так и содержащих кислород) оказывается одинаковым и соответствующим спектрам поглощения фталоцианинов в твердом состоянии.

Соответствие спектральных кривых фоточувствительности тонких слоев трипафлавина, эозина и бенгальского розового их спектрам поглощения

и отсутствие такого соответствия для толстых слоев трипафлавина был показано ранее одним из нас [8, 9]. Хорошее сходство спектральных кри вых фотопроводимости и поглощения нашли также Карсуэлл и Лайон [10, 11] для кристаллов антрацена. Однако авторы обнаружили, что сход ство между кривыми сохраняется не только для тонкого, но и для толстог кристалла, практически полностью поглощавшего весь активный свет

Такое расхождение результатов для толстых слоев, по-видимому, свя зано с тем, что в работах [10, 11] фотопроводимость исследовалась на моно кристаллах, в то время как в настоящей работе и в работах [8, 9] исследо вались микрокристаллические слои. Для объяснения результатов работ [10] Лайонс [11] принимает, что первичный процесс состоит в образовани экситонов, которые способны распадаться на свободные заряды преиму щественно на поверхности кристалла, т. е. фотопроводимость рассматри вается как поверхностное явление. Для чистых совершенных монокри сталлов последнее предположение, вероятно, является оправданным Однако фотопроводимость микрокристаллических слоев может рассматри ваться как объемное явление, поскольку многочисленные поверхност микрокристалликов и неизбежные для таких слоев дефекты кристалличе ской структуры создают благоприятные условия для распада экситоно в объеме слоя (особенно при наличии в слое примесей). При объемном фото эффекте спектральная кривая фоточувствительности толстого слоя должн была бы иметь форму плато в области сильного поглощения. В действи тельности наблюдается некоторое падение фоточувствительности в это области по сравнению с краями полосы поглощения, причиной которого как уже указывалось выше, является, по-видимому, повышенная реком бинация носителей тока, освобожденных сильно поглощаемым светом

Для исследованных фталоцианинов мы нашли удовлетворительное со гласие между термической и оптической энергией активации. Значения $\mathcal{E}$ по-видимому, более точно характеризуют ширину запрещенной зоны чем значения ε, поскольку на них не должны были сказаться энергетиче ские барьеры между микрокристалликами, имеющиеся в возогнанны слоях фталоцианинов.

Выводы

1. Толщина слоя и нелинейность фотопроводимости фталоцианино оказывают существенное влияние на форму спектральной кривой отно сительной фоточувствительности и на результаты определения оптическо энергии активации.

2. Для тонких слоев спектральные кривые относительной фоточувстви тельности, рассчитанные с учетом нелинейности фотопроводимости, хорош согласуются с кривыми поглощения.

3. Введение кислорода в слои фталоцианинов, значительно увеличива их общую фотоэлектрическую чувствительность, не оказывает существен ного влияния на спектральное распределение фоточувствительности

4. Метод $\lambda_{1/2}$ и метод «фотоэлектрических прямых» дают близкие зна чения для оптической энергии активации фталоцианинов, если исполь зовать тонкие слои и учитывать нелинейность фотопроводимости.

5. Полученные для фталоцианина (без металла) и фталоцианино меди и цинка оптические энергии активации находятся в удовлетвори тельном согласии с термическими энергиями активации, определенными ранее.

6. Полученные результаты находятся в согласии с рассмотренной ране схемой энергетических уровней фталоцианинов и представлением о пер вичном образовании экситонов при поглощении света.

Поступила
20. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Вартанян и И. А. Карпович, Журн. физ. химии, **32**, 178, 1958.
2. А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1954, стр. 86.
3. T. S. Moss, Photoconductivity in the Elements, Butterworh, 1952.
4. B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung, T. I., Leipzig, 1940, стр 109.
5. А. Т. Вартанян, И. А. Карпович, ДАН, **113**, 1020, 1957.
6. А. Т. Вартанян, И. А. Карпович, Журн. физ. химии (в печати).
7. H. Meier, Zs. wissensch. Photogr. **50**, II, 20, 1955.
8. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, **24**, 1361, 1950.
9. А. Т. Вартанян, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 169, 1952.
10. D. J. Carswell, Journ. Chem. Phys., **21**, 1890, 1953.
11. L. E. Lyons, Journ. Chem. Phys., **23**, 220, 1955.

THE SEMI-CONDUCTOR PROPERTIES OF PHTHALOCYANINES

II. THE SPECTRAL DEPENDENCE OF THE PHOTOCONDUCTIVITY AND THE OPTICAL ACTIVATION ENERGY OF PHTHALOCYANINES

A. T. Vartanyan **and** ***I. A. Karpovich*** *(Leningrad)*

Summary

The effect of the layer thickness and the "non-linearity" of the photoconductivity on the shape of the spectral curve of relative photosensitivity of phthalocyanines (metal-free) and of copper, zinc and magnesium phthalocyanines has been investigated. For thin layers the spectral photosensitivity curves calculated with correction of the "non-linearity" of photoconductivity are in good agreement with the absorption curves.

The optical activation energy of phthalocyanines obtained by the $\lambda^{1/2}$ and linear photoelectric lines methods are in good correspondence and agree with the thermal activation energies determined previously.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

ТЕОРИЯ ОСАЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ ИЗ ГАЗОВОГО ПОТОКА НА ИЗОЛИРОВАННОМ ЦИЛИНДРЕ В СВЯЗИ С ПРОЦЕССОМ ФИЛЬТРАЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ

Л. В. Радушкевич

Процесс осаждения аэрозолей из потока на неподвижных препятствиях имеет тесную связь с фильтрацией дымов, туманов и пылей в фильтрах из тонковолокнистых материалов—таких, как вата, шерсть, смесь целлюлозы с асбестом и т. п. [1]. Поэтому в теоретических исследованиях по осаждению обычно рассматривается задача об осаждении частиц аэрозолей на тонком цилиндре, помещенном в потоке и являющемся прообразом элемента волокнистых материалов.

Несмотря на ряд исследований [2], процесс фильтрации аэрозолей волокнистыми материалами нельзя считать достаточно выясненным как с экспериментальной стороны, так и в теоретическом отношении. Опытные данные по фильтрации не допускают описания процесса при помощи одной причины осаждения. Поэтому обычно высказываются теоретические соображения о действии нескольких факторов, к которым относят а) инерционное осаждение, б) осаждение, в результате прямого захвата, в) диффузионное осаждение, г) седиментационное осаждение и иногда д) электрическое осаждение. Роль отдельных факторов сильно изменяется в зависимости от выделенной области размеров частиц, скорости потока, диаметра волокон фильтра и других причин.

В данном теоретическом анализе рассматривается действие двух факторов: диффузии и прямого захвата, что соответствует простейшему процессу фильтрации высокодисперсных аэрозолей, когда законно пренебречь инерционным и седиментационным механизмами. Главной целью данного исследования является проверка зависимости эффективности осаждения от размеров частиц аэрозоля, так как эта зависимость является наиболее характерной особенностью волокнистых фильтров, что отмечается во всех экспериментальных работах по фильтрации. Несмотря на некоторые расхождения в данных различных авторов, можно, по-видимому, считать установленным, что фильтры обладают селективностью: они хорошо задерживают наиболее мелкие и наиболее крупные частицы, тогда как для средней дисперсности аэрозоля эффективность осаждения минимальна.

Теория осаждения частиц из потока аэрозоля на изолированном цилиндре может быть построена, если рассматривать процесс как частный случай ортокинетической коагуляции полидисперсных золей, находящихся в условиях течения. Подобная теория коагуляции для сферических частиц была разработана Мюллером [3], изучавшим движение крупных частиц среди мелких. Аналогичный механизм действует при осаждении частиц аэрозолей на неподвижном препятствии, например на цилиндре, играющем роль сорбирующего тела.

Рассмотрим вязкий поток газа вокруг цилиндра неограниченной длины при весьма малых числах Рейнольдса $Re \leqslant 0{,}1$, что близко соответствует условиям применения волокнистых материалов в большинстве технических устройств [4]. Для простоты ограничимся рассмотрением стационарной

задачи, когда линейная скорость v_0 ненарушенного потока не изменяется со временем. Пусть сферические частицы радиуса r монодисперсного аэрозоля переносятся с потоком воздуха и, кроме того, совершают броуновское движение, интенсивность которого определяется коэффициентом диффузии D. Считая, что вектор скорости v_0 имеет постоянную величину и направление, расположим цилиндр радиуса R перпендикулярно к потоку. Некоторые из частиц, переносясь по линиям течения и совершая броуновское движение, приближаются к цилиндру и в дальнейшем касаются его поверхности. В соответствии с опытными данными, относящимися к частицам малых размеров ($\leqslant 1$—$5\ \mu$), будем считать, что при каждом ударе о поверхность частица прилипает к ней [5]. Задача сводится к нахождению числа частиц, осаждающихся таким путем за единицу времени на единице длины цилиндра, если заданы радиусы частицы и цилиндра, скорость ненарушенного потока, частичная концентрация N_0 аэрозоля вдали от цилиндра и параметры, характеризующие свойства дисперсионной среды.

Дифференциальное уравнение вынужденной диффузии в потоке

$$D \operatorname{div} \operatorname{grad} N + (\mathbf{v} \operatorname{grad} N) = \frac{\partial N}{\partial t}$$

для стационарной задачи принимает вид

$$D \operatorname{div} \mathbf{G} + (\mathbf{v}\mathbf{G}) = 0, \tag{1}$$

где N — частичная концентрация в окрестности цилиндра и $\mathbf{G} = \operatorname{grad} N$.

Как известно, в цилиндрических координатах

$$\operatorname{div} \mathbf{G} = \operatorname{div} \operatorname{grad} N = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial N}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 N}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial z^2},$$

причем

$$\mathbf{G} = \operatorname{grad} N = \mathbf{e}_\rho \frac{\partial N}{\partial \rho} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{\rho} \frac{\partial N}{\partial \varphi} + \mathbf{e}_z \frac{\partial N}{\partial z}.$$

В данном случае $\partial^2 N / \partial z^2 = 0$ и $v_z = 0$. Поэтому уравнение (1) принимает вид

$$D \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho G_\rho) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \varphi} G_\varphi \right] = -(G_\rho v_\rho + G_\varphi v_\varphi). \tag{2}$$

Для решения поставленной задачи достаточно ограничиться нахождением градиента в непосредственной близости к цилиндру. Очевидно, частица может приблизиться к поверхности лишь на расстояние, равное радиусу самой частицы r; поэтому захват происходит на цилиндре радиуса $a = R + r$, коаксиальном с нашим цилиндром.

В данном расчете мы ограничиваемся случаями, когда $r < R$, поэтому он относится к значениям ρ, лишь немного превышающим радиус нашего цилиндра. В таких условиях можно принять, что $G_\varphi = 0$, и тогда уравнение (2) переходит в

$$D \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho G_\rho) = -G_\rho v_\rho$$

или

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \ln (\rho G_\rho) = -\frac{v_\rho}{D}. \tag{3}$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$\ln (\rho G_\rho) = -\frac{1}{D} \int_R^\rho v_\rho d\rho + C. \tag{4}$$

Здесь мы положили нижний предел $\rho=R$ в связи с тем, что на поверхности цилиндра поток отсутствует и там всегда $v_\rho=0$. Константу интегрирования C можно определить, рассматривая процесс диффузии аэрозоля к цилиндру в отсутствие потока, когда на поверхности цилиндра постоянно $N=0$ и на бесконечном удалении $N=N_0$. Для бесконечно длинной цилиндрической полости в неограниченной среде аналогичная задача в теории теплопроводности была аналитически решена Карслоу и Егером [6]. Решение представлено в виде интеграла, содержащего функции Бесселя, однако оно неудобно для вычислений и поэтому в дальнейшем было табулировано Егером и Кларк [7], а также Перри и Берггреном [8]. В применении к интересующей нас задаче о диффузии к цилиндру найденное решение указанных авторов может быть использовано в форме

$$\frac{dn}{dt}=DN_0LF(x),$$

где dn/dt — число частиц, осевших за единицу времени на длине отрезка цилиндра L, и $F(x)$ — безразмерная функция аргумента $x=Dt/R^2$, значения которой для разных x находим в перечисленных выше работах. При величине $x\geqslant 3{,}0$ процесс становится стационарным и тогда $F(x)=\text{const}=k$. Численное значение константы k найдено нами из графика функции $F(x)$, и оно оказалось равным $k\approx 4{,}38$. Сопоставляя полученное решение с обычным выражением диффузионного потока, легко находим градиент концентрации на поверхности цилиндра в стационарном процессе:

$$G_{\rho=R}=\frac{N_0b}{R},$$

где $b=k/2\pi$. Таким образом константа интегрирования равна

$$C=\ln(N_0b).$$

Подставляя это выражение в формулу (4), находим

$$\ln(\rho G_\rho)=-\frac{1}{D}\int_R^\rho v_\rho d\rho+\ln(N_0b)$$

или

$$\frac{\rho G_\rho}{N_0b}=\exp\left(-\frac{1}{D}\int_R^\rho v_\rho d\rho\right).$$

Тогда

$$G_\rho=N_0\frac{b}{\rho}\exp\left(-\frac{1}{D}\int_R^\rho v_\rho\,d\rho\right). \tag{5}$$

Число частиц dn/dt, осевших из потока на отрезке цилиндра длиной L за единицу времени, равно числу их, продиффундировавших через поверхность пространства коагуляции за то же время. Очевидно, для $\rho=a$ имеем:

$$\frac{dn}{dt}=DL\int_0^{2\pi}G_{\rho=a}\,ad\varphi.$$

Подставляя сюда выражение G_ρ при $\rho=a$ из формулы (5), получаем:

$$\frac{dn}{dt}=DN_0Lb\int_0^{2\pi}\exp\left(-\frac{1}{D}\int_R^a v_\rho\,d\rho\right)d\varphi. \tag{6}$$

Эффективность осаждения η представляет собой отношение числа осажденных частиц dn/dt к числу их, переносимых в потоке за единицу времени к проекции цилиндра на плоскость, перпендикулярную к $\mathbf{v}_0$, т. е. при $\varnothing$-$2R$ имеем

$$\eta = \frac{dn/dt}{N_0 v_0 \phi L} = \frac{Db}{v_0 \phi} \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{1}{D}\int_R^a v_\rho d\rho\right) d\varphi. \tag{7}$$

Формула (7) дает нам общее решение задачи об осаждении частиц на цилиндре из потока, однако для приложений необходимо знать вид функции v_ρ — радиальной компоненты скорости. Для вязкого потока газа, обтекающего цилиндр, эта функция в общем случае не найдена, хотя в отдельных задачах удается найти приближенное выражение. При малых числах Рейнольдса v_ρ может быть представлено известной формулой Лэмба [9], которая справедлива для $\mathrm{Re} \leqslant 0{,}1$ при $\rho < 2R$. Для значений чисел Рейнольдса 0,2, 20 и 2000 при больших расстояниях недавно Дэвисом [10] получены более точные выражения. Здесь мы не рассматриваем осаждения крупных частиц, для которых $r \geqslant R$, и ограничиваемся областью малых Re, поэтому для нас достаточно воспользоваться формулой Лэмба для радиальной компоненты скорости и положить

$$v_\rho = A \cos\varphi \left[\frac{1}{2}\left(1 - \frac{R^2}{\rho^2}\right) - \ln\frac{\rho}{R}\right], \tag{8}$$

где

$$A = v_0 \left[0{,}5 + \ln\frac{8}{\gamma\,[\mathrm{Re}]}\right]^{-1} \quad \text{и} \quad \gamma = 1{,}781072\ldots$$

Здесь число Рейнольдса имеет значение $\mathrm{Re} = v_0 \varnothing / \nu$, причем $\varnothing = 2R$ — диаметр цилиндра, ν — кинематическая вязкость среды. Вводя выражение (8) в формулу (7) и интегрируя, находим

$$\eta = \frac{Db}{v_0 \phi} \int_0^{2\pi} e^{-B\cos\varphi}\, d\varphi = \frac{2\pi D b}{v_0 \phi} I_0(B) = \frac{2\pi b}{[\mathrm{Pe}]} I_0(B), \tag{9}$$

где Pe — диффузионное число Пекле: $\mathrm{Pe} = \frac{v_0 \phi}{D}$ и $I_0(B)$ — функция Бесселя нулевого порядка первого рода от мнимого аргумента. В формуле (9) для сокращения положено

$$B = \frac{[\mathrm{Pe}]}{4{,}0044 - 2\ln[\mathrm{Re}]}\left[\frac{3}{2}\beta - \frac{1}{2}\frac{\beta}{1+\beta} - (1+\beta)\ln(1+\beta)\right], \tag{10}$$

где $\beta = r/R$.

Таким образом, окончательное выражение для эффективности осаждения представлено нами как явная функция безразмерных критериев: Pe, Re и β:

$$\eta = f(\mathrm{Pe}, \mathrm{Re}, \beta).$$

Формулу (9) удобнее привести к виду

$$\eta = kY,$$

где $k = 4{,}38$ и

$$Y = I_0(B)\,[\mathrm{Pe}]^{-1}. \tag{11}$$

Исследование этой функции дает нам зависимость эффективности осаждения от радиуса частиц аэрозоля и от скорости потока.

Обсуждение результатов

Рассмотрим сначала интервалы изменения отдельных величин, входящих в формулу (11), применительно к реальным условиям действия фильтров. Обратим внимание на то, что переменная B, как видно из выражения (10), может быть представлена в виде произведения двух множителей:

$$B = UV,$$

из которых

$$V = \frac{3}{2}\beta - \frac{1}{2}\frac{\beta}{1+\beta} - (1+\beta)\ln(1+\beta) \tag{12}$$

зависит только от β, тогда как

$$U = [\mathrm{Pe}]\,(4{,}0044 - 2\ln[\mathrm{Re}])^{-1} \tag{13}$$

связано с двумя характеристиками Pe и Re.

Рассмотрим интервалы возможных изменений функций V и U, вытекающие из практических условий осаждения аэрозолей, и отметим особенности изменения аргумента B. Некоторые расчетные значения, которые можно назвать типичными, приведены в таблице, на которую будем далее ссылаться.

$\phi = 20\mu$; $v_0 = 5$ *см/сек*; Re=0,07145

$d=2r$ μ	$D\cdot10^7$ см²/сек	β	$\lvert V\rvert\cdot10^5$	Pe·10⁻³	$U\cdot10^{-3}$	$\lvert B\rvert$	$I_0(B)$	$Y\cdot10^5$
0,04	380,0	0,002	0,000262	0,263	0,02835	$7{,}43\cdot10^{-8}$	1,0000	380
0,10	71,5	0,005	0,00414	1,399	0,15068	$6{,}238\cdot10^{-6}$	1,0000	71,5
0,40	8,47	0,020	0,260	11,806	1,2720	$3{,}307\cdot10^{-3}$	1,0000	8,47
1,00	2,75	0,050	3,914	36,36	3,9177	0,1533	1,0057	2,77
1,40	1,92	0,070	11,22	52,15	5,620	0,630	1,1017	2,12
2,00	1,28	0,100	29,55	78,28	8,4336	2,492	3,270	4,18
2,40	1,05	0,120	49,95	95,20	10,250	5,120	30,327	31,84
2,80	0,89	0,140	77,10	112,10	12,080	9,300	1451,40	1291,70
3,00	0,83	0,150	94,56	120,60	12,993	12,286	31620,0	26216,0

Функция $V=V(\beta)$. Материалы, применяемые для фильтрации аэрозолей, состоят из волокон обычно весьма малого диаметра от долей микрона до 10—20 μ. Слои подобных материалов обеспечивают хорошую фильтруемость частиц диаметров от 0,04—0,08 μ до 1—3 μ. Более грубодисперсные аэрозоли отделяются при помощи других устройств. Указанные интервалы для d и ϕ определяют собой ширину изменения параметра β. Очевидно, эта величина вообще лежит в пределах между 0,02 и примерно 10—20. В данном расчете мы ограничиваемся областью малых значений β, так как при больших β формула Лэмба становится неточной. Поэтому в дальнейшем мы имеем в виду случаи, когда диаметр частицы меньше диаметра цилиндра, и β лежит в интервале от 0,002 до 0,20. Однако и этими значениями охватывается достаточно широкая область фильтрации. Из (12) следует, что при $\beta>0$ величина V отрицательна. Абсолютное значение $|V|$ возрастает с ростом β, меняясь в интересующем нас интервале весьма сильно, как показывает пример таблицы. Здесь $|V|$ увеличивается почти на шесть порядков с увеличением β на два порядка.

Функция U. Для рассматриваемой проблемы характерны весьма большие значения критерия Пекле, что обусловлено малыми коэффициентами диффузии, присущими аэрозолям. Как известно, величина D может быть оценена по общей формуле

$$D = kTP,$$

где P — подвижность, причем для частиц сферической формы

$$P = \frac{\varphi(r)}{6\pi r\mu},$$

где $\varphi(r)$ — функция радиуса частицы, стремящаяся к единице для крупных частиц, когда r значительно превышает длину λ свободного пробега молекул воздуха, и μ — вязкость воздуха. Поэтому в общем случае

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu}\frac{\varphi(r)}{r} = K\frac{\varphi(r)}{r}.$$

При температуре $T=293°K$, когда $\mu=1{,}81\cdot10^{-4}$ *пуаз*, имеем

$$K=1{,}176\cdot10^{-11}\ см^3/сек.$$

Функция $\varphi(r)$ может быть выражена хорошо проверенной на опыте формулой Милликена [11]:

$$\varphi(r)=1+\frac{\lambda}{r}(0{,}864+0{,}29\cdot e^{-1{,}25r/\lambda}).$$

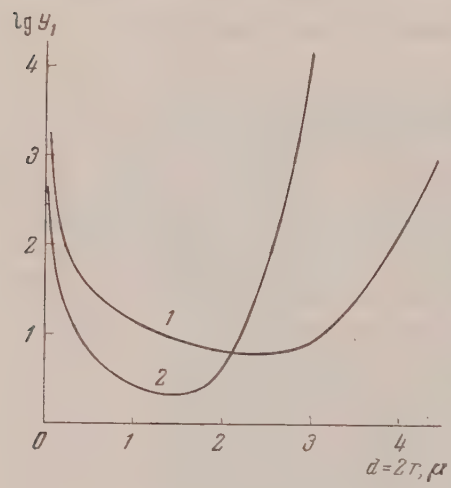
Пользуясь этими формулами и принимая $\lambda=1\cdot10^{-5}$ *см*, мы вычисляли D для разных размеров частиц. Некоторые характерные данные приведены в таблице. Следует обратить внимание на то, что величина D изменяется в широком интервале (на три порядка) при переходе от наиболее мелких частиц с $r=0{,}02$ μ к самым крупным из учитываемых нами с $r=1{,}5$ μ. Необходимо еще отметить, что мы должны ограничиться малыми скоростями потока, так как рассматриваем ламинарное течение близ цилиндра. Этому требованию отвечают весьма малые числа Re и соответствующие им малые скорости, не превышающие 10 *см/сек*. Заметим, что и в теории Лэнгмюра также принимаются малые скорости, не более 3,5 *см/сек*. Эта область скоростей близко соответствует реальным условиям применения волокнистых материалов для фильтров. Отсюда следует вообще, что для тонких цилиндров произведение $\varnothing v_0$ мало и не превышает $\sim0{,}02$ $см^2/сек$, когда получаются почти предельные значения Re, в данной задаче, близкие к 0,1. Точнее получатся результаты при $\mathrm{Re}<0{,}1$. Несмотря на малые значения $\varnothing v_0$, числа Пекле лежат в пределах от нескольких сотен до сотен тысяч (см., например, таблицу), причем с увеличением $d=2r$ значения Pe возрастают. Изменения числа Пекле в данной задаче вообще являются весьма существенными, так как Pe входит не только в выражение функции U, но также и в основное выражение для относительной эффективности осаждения (11). Число Рейнольдса оказывает сравнительно меньшее влияние на величину U в избранном интервале значений r, как это следует из формулы (13). Величина U немного возрастает с уменьшением Re. В итоге с ростом размеров частиц функция U быстро возрастает, изменяясь на три порядка при переходе к наиболее крупным частицам. Для меньших скоростей значения U малы, но рост с увеличением r носит тот же характер.

Анализ изменений V и U приводит к заключению, что величина $|B|$, которая является произведением двух возрастающих функций радиусов частиц, должна быстро расти при переходе от мелких частиц к крупным. Из таблицы видно, что в интересующем нас интервале диаметров от 0,04 до 3,00 μ значение $|B|$ растет более чем на 8 порядков, что отражается на чрезвычайно больших изменениях бесселевой функции $I_0(B)$, которая в данной задаче для малых частиц ввиду малости $|B|$ практически всегда остается равной единице, после чего медленно, а затем весьма резко возрастает, достигая значений во много тысяч, когда уже применима асимптотическая формула

$$I_0(B)\approx e^B(2\pi B)^{-1/2}.$$

Результаты расчета для примера показаны в таблице. При других скоростя и для других диаметров отмеченные изменения $I_0(B)$ сохраняются. Практи чески во всех случаях для частиц $d \leqslant 0{,}4$ μ можно принять $I_0(B)=1$ тогда как для $d>2$μ имеет место быстрый рост величины $I_0(B)$.

Введенная нами характеристика Y, представляющая собой относитель ную эффективность осаждения, выражается произведением двух функци $[\mathrm{Pe}]^{-1}$ и $I_0(B)$, из которых первая убывает с ростом $d=2r$, тогда как втора при этом увеличивается. Для малых размеров частиц, когда $[\mathrm{Pe}]^{-1}$ вели ко, а $I_0(B)$ имеет минимальное значение $I_0(B)=1$, их произведение отно сительно велико. С ростом d обратные числа Пекле уменьшаются, но пр этом $I_0(B)$ возрастает и лишь слабо, так что произведение Y мало. Когд в дальнейшем с увеличением d функция $I_0(B)$ резко растет, то произведе ние весьма существенно возраста ет. Отсюда следует, что функция Y имеет минимум в области средни значений размеров частиц. На при мере, приведенном в таблице, по казано это изменение эффектив ности. Таким образом наш рас чет подтверждает существовани селективности осаждения части на цилиндре, что в первичной простейшей форме отражает собо селективность фильтрации аэро золей волокнистыми материала ми, установленную на опыте.



1 — $v_0=1$ *см/сек*; 2 — $v_0=5$ *см/сек*; $\Phi=20$ μ, $y_1=y\cdot 10^5$

Дальнейшее исследование по казывает, что положение минимум функции $Y(r)$ зависит от v_0 и диа метра, но мы здесь не рассматривае аналитического выражения для экстремума, а ограничиваемся частным примером. На рисунке приведены в форме графиков ре зультаты расчетов для $v_0=1$ *см/се* и для $v_0=5$ *см/сек* при $\phi=20$ μ. Расчет произведен для радиусов $r<0{,}2$ через каждые 0,02 μ, а для радиусов $r>0{,}2$ μ через каждые 0,2 μ. Сопо ставляя обе кривые, мы находим, что увеличение скорости приводит к смещению минимума в область меньших размеров частиц и к сближени ветвей кривой, причем минимальная эффективность $Y_{\text{мин}}$ убывает. Вычисле ния для других значений диаметров цилиндра позволяют прийти к выводу что эффективность осаждения на тонких цилиндрах выше, чем на боле толстых, и с увеличением их диаметра минимум смещается в область боле крупных частиц.

Осаждение частиц из газового потока на цилиндре было рассмотрен как единый процесс и для расчетов не понадобилось прибегать к искус ственному разделению его на отдельные механизмы, как это принято в других работах. В результате получена зависимость эффективности осаж дения от размеров частиц, характеризующаяся минимумом, в качествен ном согласии с опытом. Найденная закономерность в известной степен может быть истолкована как обычно, т. е. можно приближенно принять что левая ветвь кривой обусловлена чисто диффузионным осаждением тогда как правая поднимающаяся ветвь соответствует области прямог захвата. Проведенный выше анализ свойств определяющих функций дае возможность установить, в какой мере это объяснение справедливо. Оче видно, пока функция $I_0(B)$ остается равной единице, $Y(r)$ определяется исключительно величиной числа Пекле, т. е. зависит от коэффициент диффузии, тогда как критерий β можно считать равным нулю, т. е. в

этой области конечные размеры частицы не влияют на процесс осаждения ($V \to 0$). Напротив, быстрое нарастание Y за минимумом связано с преобладающей ролью прямого захвата, когда при повышении β начинают сказываться геометрические размеры частиц, хотя при этом коэффициент диффузии остается конечным. Таким образом, в отличие от теории Лэнгмюра [2] в наших расчетах оба механизма нераздельно влияют на ход процесса, однако чисто диффузионное осаждение может быть выделено для области малых размеров частиц. Метод расчета Лэнгмюра представляется более универсальным, так как используется тангенциальная составляющая скорости v_φ, при помощи которой, выделяя объем осаждения, всегда при всяком механизме можно найти число оседающих частиц. Но при этом неизбежно выделение и рассмотрение каждого из гипотетически введенных элементарных механизмов, с чем связаны различные упрощения и дополнительные предположения. Вместе с этим нельзя не признать, что учитываемые нами факторы: диффузия и геометрические размеры частиц, определяют собой нижний предел возможности выделения частиц на цилиндре, во всем практически важном диапазоне дисперсности. Таким образом наш метод расчета, содержащий минимальное число допущений, по-видимому, приводит к рациональному объяснению механизма осаждения, хотя, конечно, не решает полностью всей сложной проблемы фильтрации аэрозолей.

Выводы

1. Применение дифференциального уравнения конвективной диффузии к анализу стационарного процесса осаждения частиц аэрозолей из потока на цилиндре дает возможность получить эффективность осаждения как функцию размеров частиц, радиуса цилиндра и линейной скорости потока. Для частиц с конечными геометрическими размерами весь процесс может быть описан как совместное действие диффузии и эффекта зацепления (прямого захвата).

2. Для вязкого потока при малых числах Рейнольдса и при небольших отношениях r/R эффективность осаждения как функция радиуса частиц характеризуется минимумом, что находится в согласии с большинством опытных данных по фильтрации аэрозолей.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
1.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Stafford a. W. J. Smith, Ind. a. Eng. Chem., **43**, 1346, 1951.
2. W. Sell, VDI, Forsch. H. 347, Berlin, 1931.
F. Albrecht, Phys. Zs., **32**, 48, 1931; I. Langmuir, Office Sci. Research a. Development, Report № 865, 1942; Journ. Meteor., **5**, № 5, 175, 1948; Н. А. Фукс, ДАН, **81**, 1043, 1951; C. N. Davies, Proc. Phys. Soc. (London), **63**, 288, 1950; Proc. Inst. Mech. Eng. (London), **1**, 185, 1952; C. Y. Chen, Chem. Reviews, **55**, 594, 1955; H. F. Johnstone a. M. H. Roberts, Ind. Eng. Chem., **41**, 2417, 1949; C. J. Stairmond, Trans. Inst. Chem. Eng. (London), **28**, 130, 1950; Л. М. Левин, ДАН, **91**, 1324, 1953; H. Engelhard, Zs. Elektrochem. **31**, 590, 1925; см. также H. Freundlich, Kapillarchemie, 1926, стр. 785; A. Kaufmann, Zs. VDI, **8**, 593, 1936; H. L. Green, «Smoke» (в книге J. J. Hermans: «Flow properties of disperse systems», гл. IX, стр. 344—381, Amsterdam, 1953); E. A. Ramskill a. W. L. Anderson, Journ. Colloid Sci., **6**, 416, 1951.
3. H. Müller, Kolloid-Beihefte, **27**, 223, 1928; см. также в сборн. «Коагуляция коллоидов», ОНТИ, 1936, стр. 74.
4. Н. А. Фукс, Механика аэрозолей, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 189.
5. Н. А. Фукс, ЖЭТФ, **6**, 139, 1936.
6. H. S. Carslaw a. J. C. Jaeger, Proc. London Math. Soc. (2), **46**, 361, 1940.

7. J. C. Jaeger a. Martha Clarke, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, (A), 61 223, 1942.
8. R. L. Perry a. W. P. Berggren, University of California Publication in Engineering, 5, 59,1944; см. также в книге M. Jakob, «Heat transfer», New York, 1949, стр. 265.
9. Г. Ламб, Гидродинамика, ГТИ, М.— Л., 1947.
10. C. N. Davies, [2].
11. R. A. Millikan, Phys. Rev. (II), 21, 217, 1923.

THE THEORY OF THE DEPOSITION OF PARTICLES FROM A GAS STREAM ON AN ISOLATED CYLINDER

L. V. Radushkevich (Moscow)

Summary

The application of the differential equation of convective diffusion to the proces of the deposition of aerosols from a gas stream on a stationary cylinder of infinite lengt permitted the over-all process to be represented as the result of the joint action of dif fusion and the direct interception of particles of finite geometric size.

In the derivation of the expression for the deposition efficiency the assumption i made of a small angular component of the aerosol concentration gradient near the cylin der surface. As a result in the range of small Reynolds numbers and for small ratios be tween the particle and cylinder radii the deposition efficiency as a function of the particl size has been shown to possess a minimum in agreement with the majority of the experi mental data on the filtration of aerosols by fibrous materials. The derived expression fo the deposition efficiency also makes it possible to evaluate the influence of the velocity an of the cylinder diameter on the process of deposition.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

К ТЕОРИИ РАССЛОЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. И. Кузьмич и И. З. Фишер

В настоящей работе будет рассмотрено приложение общей теории предела устойчивости многокомпонентных систем, развитой в [1], к двухкомпонентной системе твердых шариков. Трудности, связанные с незнанием аналитического вида радиальных функций распределения частиц реальных систем, принуждают к некоторой схематизации задачи. Рассмотрим двухкомпонентную систему, состоящую из частиц в виде твердых шариков диаметров D_{11}, D_{22} и с «взаимным диаметром» D_{12} (не равным, вообще говоря, $(D_{11}+D_{22})/2$). Силами притяжения частиц пренебрегаем. Такая крайняя схематизация задачи делает ее заведомо непригодной для описания ограниченной растворимости в жидкостях. Но можно полагать, что она может служить некоторым приближением для газовых систем при высоких давлениях, где основную роль играют силы отталкивания между сжатыми молекулами, а силы притяжения играют второстепенную роль. Таким образом мы надеемся ниже получить последовательно статистическое истолкование явления расслоения бинарных газовых систем при высоких и сверхвысоких давлениях [2] на модели твердых шариков.

Но даже и при таком упрощении задачи ее решение очень громоздко. Соответствующие расчеты произведены одним из авторов [3]. Здесь мы для краткости ограничимся специальным случаем двух сортов частиц равного диаметра, так что $D_{11}=D_{22}=D$, но при этом, вообще говоря, $D_{12}=\Delta\neq D$. Следовательно, мы по существу будем рассматривать некоторый «регулярный раствор». При этом предполагается, что частицы разных сортов при равных размерах отличаются между собой по другим признакам, которые, однако, явно в теорию не входят. Ниже мы везде используем обозначения и основные уравнения работы [1].

Исходные уравнения. Примем величину D за единицу масштаба длины. Тогда межмолекулярные потенциалы нашей системы запишутся

$$\Phi_{11}(r)=\Phi_{22}(r)=\begin{cases}+\infty, & \text{если} \quad r<1,\\ 0, & \text{если} \quad r>1;\end{cases} \tag{1}$$

$$\Phi_{12}(r)=\begin{cases}+\infty, & \text{если} \quad r<\Delta,\\ 0, & \text{если} \quad r>\Delta,\end{cases} \tag{2}$$

и соответственно

$$\left(e^{-\Phi_{ab}(r)/kT}\right)'=\delta(r-1) \text{ или } \delta(r-\Delta), \tag{3}$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция. В связи с (3) во всей дальнейшей теории значения радиальных функций распределения потребуются лишь в точках $r=1$ или $r=\Delta$ соответственно. Если вместо радиальных функций распределения $g_{a,b}(r)$ ввести вспомогательные функции $U_{ab}(r)$, как в [1], то, например, для давления в системе получим (см. [3]):

$$P=\frac{\lambda kT}{2\pi D^3}\left\{1+\frac{\lambda}{3}\left[U_{11}(1)\,n_1^2+\left(U_{12}(\Delta)+U_{21}(\Delta)\right)\Delta^3 n_1 n_2+U_{22}(1)\,n_2^2\right]\right\}, \tag{4}$$

где λ — безразмерная плотность: $\lambda = (2\pi D^3)/v$ и n_1 и n_2 — молярны доли компонентов ($n_1 + n_2 = 1$). Аналогично, подстановка выражения (3 в общие уравнения [1] приводит к следующим значениям фурье-отобра жений ядер уравнений Н. Боголюбова:

$$L_{aa}(\beta) = 2U_{aa}(1)\,\psi(\beta); \quad L_{ab}(\beta) = 2U_{ab}(\Delta)\,\Delta^3\psi(\beta\Delta), \tag{5}$$

причем $b \neq a$ и $a, b = 1, 2$. Здесь функция $\psi(x)$ равна

$$\psi(x) = x^{-3}(x\cos x - \sin x). \tag{6}$$

Нужные нам значения $U_{11}(1)$, $U_{12}(\Delta)$, $U_{21}(\Delta)$ и $U_{22}(1)$ были получен решением уравнений Н. Боголюбова для функций $U_{ab}(r)$ (см. [1]) путе разложения в ряды по степеням λ.

В результате было найдено

$$\begin{aligned} U_{11}(1) = 1 &+ \frac{\lambda}{24}\left[5n_1 + (1 - 12\Delta^2 + 16\Delta^3)\,n_2\right] + \\ &+ \frac{\lambda^2}{48}\left[\frac{1009}{840}n_1^2 + \left(-\frac{79}{42} + 6\Delta - \frac{54}{5}\Delta^2 + \frac{28}{3}\Delta^3 - \frac{1}{4\Delta}\right)n_1n_2 + \right. \\ &\left. + \left(-\frac{977}{168} - 6\Delta - \frac{27}{5}\Delta^2 + 36\Delta^3 - 28\Delta^5 + \frac{32}{3}\Delta^6 - \frac{1}{4\Delta}\right)n_2^2\right] + \ldots; \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} U_{12}(\Delta) = 1 &+ \frac{\lambda}{24}\left(8 - \frac{3}{\Delta}\right) + \frac{\lambda^2}{48\Delta}\left[\left(-\frac{351}{140} + \frac{10}{3}\Delta + \frac{3}{8\Delta}\right)n_1^2 + \right. \\ &+ \left(-\frac{153}{20} + 9\Delta + \frac{27}{5}\Delta^2 - 22\Delta^3 + \frac{64}{3}\Delta^4 - \frac{544}{105}\Delta^7 + \frac{3}{2\Delta}\right)n_1n_2 + \\ &\left. + \left(-\frac{271}{35} + 13\Delta - \frac{64}{3}\Delta^4 + \frac{96}{5}\Delta^5 - \frac{64}{21}\Delta^7 + \frac{9}{8\Delta}\right)n_2^2\right] + \ldots \end{aligned} \tag{8}$$

Две остальные функции $U_{21}(\Delta)$ и $U_{22}(1)$ получаются отсюда по соотно шениям

$$U_{21}(\Delta;\, n_1, n_2) = U_{12}(\Delta;\, n_2, n_1), \quad U_{22}(1;\, n_1, n_2) = U_{11}(1;\, n_2, n_1). \tag{9}$$

Подстановка выражений (7) — (9) в (4) приводит к выражению дл давления

$$P = \frac{\lambda kT}{2\pi D^3}\{1 + A\lambda + B\lambda^2 + C\lambda^3 + \ldots\}, \tag{10}$$

где

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{3}\left[1 + 2(\Delta^3 - 1)\,n_1n_2\right]; \\ B &= \frac{1}{72}\left[5 + 2(16\Delta^3 - 9\Delta^2 - 7)\,n_1n_2\right]; \end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned} C = \frac{1}{144}&\left[\frac{1009}{840} + \left(-\frac{234}{35} + \frac{15}{2}\Delta - \frac{421}{20}\Delta^2 + \frac{77}{3}\Delta^3 - \frac{64}{3}\Delta^6 - \right.\right. \\ &\left. - \frac{96}{5}\Delta^7 - \frac{64}{21}\Delta^9 - \frac{1}{4\Delta}\right)n_1n_2 + 2\left(\frac{731}{840} - 12\Delta + 8\Delta^2 + \right. \\ &\left.\left. + \frac{58}{3}\Delta^3 + \frac{27}{5}\Delta^4 - 50\Delta^5 + \frac{160}{3}\Delta^6 - \frac{96}{5}\Delta^7 - \frac{32}{15}\Delta^9\right)n_1^2n_2^2. \end{aligned}$$

Таким образом уравнения (7) — (9) обеспечивают знание давлени в системе с точностью до четвертого вириального коэффициента включи тельно. Этого вполне достаточно для описания поведения системы при сред них и высоких давлениях. Однако ниже нас будет интересовать также область сверхвысоких давлений, вплоть до потери однородной фазой с устойчивости (расслоения). Оказывается, что и в этом случае можн пользоваться отрезками рядов (7) и (8). В этом можно убедиться, есл рассмотреть случай однокомпонентной системы, положив в (7) $n_1 =$ и $n_2 = 0$. Тогда получим

$$U(1) = 1 + 0{,}2083\,\lambda + 0{,}0250\,\lambda^2 + \ldots \tag{12}$$

Сравним это с результатом численного интегрирования уравнения Боголюбова для радиальной функции распределения в системе твердых шариков, выполненного Кирквудом с сотрудниками [4] на электронной счетной машине, без использования разложения в ряд по λ. Такое сравнение показывает, что при $\lambda<5$ значения U (1) по (12) и по [4] практически совпадают. При $\lambda>5$ появляется небольшое расхождение, но которое даже при максимально возможном значении $\lambda=6$ (предел устойчивости однородной системы твердых шариков) достигает всего примерно 8%. Так, при $\lambda=6$ мы по (12) получаем $U(1)=3{,}15$, в то время как точное значение по [4] равно 2,90. Поэтому можно полагать, что, пользуясь в дальнейшем отрезками рядов (7) и (8), мы и в случае двухкомпонентной системы совершаем лишь небольшую ошибку того же порядка величины.

Мы бы не добились лучшей точности, увеличивая в рядах (7) и (8) число выписанных членов. Дело в том, что ниже нас будет интересовать область предела устойчивости системы, а, как известно из общей теории реальных газов [5], ряды типа (7) или (10) в этой области расходятся. Но, поскольку произведенная выше оценка отрезков рядов (7) и (8) обнаруживает их достаточную для практических целей точность, то ими можно пользоваться для приближенного (асимптотического) представления неизвестных нам функций $U_{aa}(1)$ и $U_{ab}(\Delta)$.

Определение линии предела устойчивости в пространстве плотность—состав. Перейдем теперь к нашей непосредственной задаче — отысканию предела устойчивости рассматриваемой системы. Для этого надо воспользоваться выведенными в [1] основными уравнениями

$$\lambda^2 n_1 n_2 [L_{11}(\beta) L_{22}(\beta) - L_{12}(\beta) L_{21}(\beta)] - \lambda [n_1 L_{11}(\beta) + n_2 L_{22}(\beta)] + 1 = 0; \quad (13)$$

$$\lambda n_1 n_2 [L'_{11}(\beta) L_{22}(\beta) + L_{11}(\beta) L'_{22}(\beta) - L'_{12}(\beta) L_{21}(\beta) - L_{12}(\beta) L'_{21}(\beta)] -$$
$$- [n_1 L'_{11}(\beta) + n_2 L'_{22}(\beta)] = 0, \quad (14)$$

где все величины λ, β, n_1 и n_2 относятся к линии предела устойчивости и штрихи означают дифференцирование по β. Подстановка сюда выражений (5), (6) позволяет, в принципе, решить поставленную задачу: исключением β получим из (13), (14) уравнение предельной линии устойчивости нашей системы на ее λ—n диаграмме.

Однако фактическое исключение параметра β из уравнений (13), (14) при произвольном значении Δ представляет собой необычайно тяжелую задачу, кроме случая $\Delta=1$, когда мы возвращаемся к однокомпонентной системе. Тогда $L_{11}=L_{22}=L_{12}=L_{21}$, и поскольку $n_1+n_2=1$, то вместо (13), (14) получаем

$$\lambda L(\beta) = 1; \quad L'(\beta) = 0, \quad (15)$$

что возвращает нас к решенной в [6] задаче о пределе устойчивости однокомпонентной системы твердых шариков. Из второго уравнения (15) в связи с (5), (6) находим

$$\beta = 5{,}7674; \quad \psi(\beta) = 0{,}02872, \quad (16)$$

и тогда первое уравнение (15) в связи с (5) дает нам

$$2\lambda U(1) = 34{,}8128. \quad (17)$$

Учитывая (12), мы приходим отсюда к кубическому уравнению для определения λ, единственный вещественный корень которого равен

$$\lambda = 5{,}7528 \quad (18)$$

(вместо точного значения $\lambda = 6$, если воспользоваться вместо (12) точны значением $U(1)$ по [4]). Это и есть предельная плотность в однокомп нентной системе твердых шариков (подробней см. в [6]).

В связи со сложностью решения уравнений (13), (14) при $\Delta \neq 1$ м ниже ограничимся случаем малого отклонения величины Δ от единиц Положим

$$\Delta = 1 + \delta$$

и будем считать δ малой величиной. Тогда в нулевом приближении спр ведливо решение (16) — (18), а при $\delta \neq 0$ будем искать решения уравн ний (13), (14) в виде рядов по степеням δ. Итак, положим

$$\beta = \beta_0 + \beta_1\delta + \beta_2\delta^2 + \beta_3\delta^3 + \ldots; \quad (2$$
$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1\delta + \lambda_2\delta^2 + \lambda_3\delta^3 + \ldots, \quad (2$$

где β_0 и λ_0 определены по (16) и (18). Дифференцируя уравнение (6) учитывая, что по (5) и (15) окажется $\psi'(\beta_0) = 0$, легко находим соотн шения:

$$\psi''(\beta_0) = -\psi(\beta_0),\ \psi'''(\beta_0) = \frac{4}{\beta_0}\psi(\beta_0),\ \psi''''(\beta_0) = \left(1 - \frac{24}{\beta_0^2}\right)\psi(\beta_0), \ldots, \quad (2$$

и поэтому из (6) и (20) получаем разложения $\psi(\beta)$ и $\psi'(\beta)$ по степеням в виде:

$$\psi(\beta) = \psi(\beta_0)\left\{1 - \frac{1}{2}\beta_1^2\delta^2 + \left(-\beta_1\beta_2 + \frac{2\beta_1^3}{3\beta_0}\right)\delta^3 + \ldots\right\}; \quad (2$$

$$\psi'(\beta) = \psi(\beta_0)\left\{-\beta_1\delta + \left(-\beta_2 + \frac{2\beta_1^2}{\beta_0}\right)\delta^2 + \right.$$
$$\left. + \left(-\beta_3 + \frac{4\beta_1\beta_2}{\beta_0} + \frac{\beta_1^3}{6} - \frac{4\beta_1^3}{\beta_0^2}\right)\delta^3 + \cdots\right\}; \quad (2$$

и аналогично

$$\psi(\beta\Delta) = \psi(\beta_0)\left\{1 - \frac{1}{2}(\beta_0 + \beta_1)^2\delta^2 + \right.$$
$$\left. + \left[-(\beta_0 + \beta_1)(\beta_1 + \beta_2) + \frac{2(\beta_0 + \beta_1)^3}{3\beta_0}\right]\delta^3 + \ldots\right\}; \quad (2$$

$$\psi'(\beta\Delta) = \psi(\beta_0)\left\{-(\beta_0 + \beta_1)\delta + \left[-(\beta_1 + \beta_2) + \frac{2(\beta_0 + \beta_1)^2}{\beta_0}\right]\delta^2 + \right.$$
$$\left. + \left[-(\beta_2 + \beta_3) + \frac{4}{\beta_0}(\beta_0 + \beta_1)(\beta_1 + \beta_2) + \left(1 - \frac{24}{\beta_0}\right)(\beta_0 + \beta_1)^3\right]\delta^3 + \ldots\right\}. \quad (2$$

Далее, из (7) и (8) совместно с (21) получаем разложения:

$$U_{11}(1) = 3{,}0257 + [0{,}4959\lambda_1 + 14{,}4732 n_2 + 1{,}9294 n_2^2]\delta +$$
$$+ [0{,}4959\lambda_2 + 0{,}0250\lambda_1^2 + (4{,}0317 n_2 + 0{,}6707 n_2^2)\lambda_1 +$$
$$+ 20{,}3149 n_2 - 23{,}8546 n_2^2]\delta^2 + [0{,}4959\lambda_3 + 0{,}0500\lambda_1\lambda_2 +$$
$$+ (4{,}0317 n_2 + 0{,}6707 n_2^2)\lambda_2 + (0{,}2635 n_2 + 0{,}0583 n_2^2)\lambda_1^2 +$$
$$+ (5{,}5626 n_2 - 8{,}3132 n_2^2)\lambda_1 - 10{,}4405 n_2 - 27{,}5778 n_2^2]\delta^3 + \ldots; \quad (2$$

$$U_{12}(\Delta) = 3{,}0257 + [0{,}4959\lambda_1 + 1{,}9303 - 3{,}1341 n_2 + 1{,}9294 n_2^2]\delta +$$
$$+ [0{,}4959\lambda_2 + 0{,}0250\lambda_1^2 + (0{,}5461 - 1{,}0896 n_2 + 0{,}6707 n_2^2)\lambda_1 -$$
$$- 1{,}6922 - 24{,}8938 n_2 + 26{,}6114 n_2^2]\delta^2 + [0{,}4959\lambda_3 + 0{,}0500\lambda_1\lambda_2 +$$
$$+ (0{,}5461 - 1{,}0896 n_2 + 0{,}6707 n_2^2)\lambda_2 + (0{,}0366 - 0{,}0947 n_2 +$$
$$+ 0{,}0583 n_2^2)\lambda_1^2 + (-0{,}4564 - 8{,}6544 n_2 + 9{,}2516 n_2^2)\lambda_1 +$$
$$+ 1{,}4141 - 56{,}9858 n_2 + 54{,}7486 n_2^2]\delta^3 + \ldots \quad (2$$

Две остальные функции $U_{21}(\Delta)$ и $U_{22}(1)$ получаются отсюда заменой n_2 на $n_1 = 1 - n_2$.

Подставляя (23)—(28) в (5) и затем в уравнения (13), (14) и собирая члены с одинаковыми степенями δ, получим систему уравнений для последовательного определения неизвестных коэффициентов $\beta_1, \beta_2, \ldots$ и $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ Мы опустим здесь громоздкие промежуточные выкладки и ограничимся приведением окончательного результата. Для β получается:

$$\beta = 5{,}7674\,\{1 - 2n_1n_2\delta + (50{,}2213n_1^2n_2^2 - 11{,}2336n_1n_2)\,\delta^2 + \ldots\} \tag{29}$$

и для λ

$$\lambda = 5{,}7528\,\{1 - 6n_1n_2\delta + (65{,}0348\,n_1^2n_2^2 + 3{,}4007n_1n_2)\,\delta^2 - \\ - (90{,}8138n_1^3n_2^3 + 438{,}3782\,n_1^2n_2^2 - 76{,}2410n_1n_2)\,\delta^3 + \ldots\}, \tag{30}$$

причем мы записали результат в симметричном относительно n_1 и n_2 виде.

Уравнение (30) и представляет собой уравнение предельной линии устойчивости нашей системы — при малых значениях δ — на диаграмме плотность — состав. Заметим, что положение предельной линии при заданном δ не зависит от температуры, что является специфической особенностью системы твердых шариков.

P—n диаграмма и обсуждение результата. Для анализа полученного результата целесоообразно представить уравнение предельной линии устойчивости нашей системы в переменных давление—состав. Подставляя для этого (19) и (30) в (10) и (11), мы после простых, но громоздких вычислений окончательно получим

$$P = 3{,}261\,\frac{kT}{v_0}\,\{1 - 6n_1n_2\,\delta + (21{,}7n_1n_2 + 46n_1^2n_2^2)\,\delta^2 + \\ + (208\,n_1n_2 - 1510\,n_1^2n_2^2 + 1622\,n_1^3n_2^3)\,\delta^3 + \cdots\}, \tag{31}$$

где $v_0 = (\pi D^3/6)$ — собственный объем частицы шарика одного сорта. Вид полученной P—n линии зависит от выбора числа δ. Очевидно, что интересен лишь случай $\delta > 0$.

Действительно, мы должны ожидать расслоения системы лишь при преимущественном отталкивании разносортных частиц. Так как отталкивание односортных частиц характеризуется в нашей модели «диаметром жесткости», равным единице, то преимущественное отталкивание разносортных частиц будет иметь место при «взаимном диаметре» $\Delta = 1 + \delta > 1$, т. е. при $\delta > 0$. Соответствующие кривые изображены на рис. 1, построенном по уравнению (31) для нескольких значений δ от $\delta = 0$ до $\delta = 0{,}2$. Здесь на оси абсцисс отложен состав системы, по оси ординат — предельное давление в безразмерных единицах $p^* = (pv_0/kT)$.

Изображенный пунктиром на рис. 1 случай $\delta = 0$ соответствует предельной линии устойчивости однокомпонентной системы. Затем мы видим, что с ростом δ предельная линия в средней своей части получает все возрастающий характерный изгиб в сторону оси абсцисс. Поскольку область над предельной линией (при заданном δ) соответствует абсолютно неустойчивым состояниям системы, то наличие такого изгиба, как хорошо известно, свидетельствует о наступлении расслоения системы при давлениях, превышающих давление в минимуме кривой. Состав расслоившихся фаз при заданных P и n получается, как обычно, по «правилу рычага». Аналогичные линии, построенные по (31) для случая $\delta < 0$, располагаются на графике целиком над линией $\delta = 0$ и нужного для расслоения изгиба не имеют.

Неожиданной особенностью кривых на рис. 1 является появление при не слишком малых δ двух максимумов в области малых концентраций одного компонента. Неустойчивости типа расслоения соответствует, разумеется, лишь участок кривой между максимумами. Наконец, отметим, что полная симметрия кривых на рис. 1 по отношению к n_1 и n_2 связана

с допущением $D_{22} = D_{11}$ (см. выше). При выборе $D_{22} \neq D_{11}$ кривые на аналогичном рисунке получились бы асимметричными.

С повышением температуры предельное давление, при заданном δ увеличивается, как ясно из (31). На рис. 2 изображено семейство предельных линий для нескольких значений температуры, причем все кривые относятся к значению $\delta = 0{,}16$. По оси абсцисс отложен состав системы, по оси ординат — безразмерное давление $p^{**} = (v_0/kT_0)p(T)$, где за T_0 принята температура кривой $\delta = 0{,}16$ на рис. 1. Кривые проведены для значений T, равных T_0; $1{,}04\,T_0$; $1{,}08\,T_0$; $1{,}12\,T_0$ и $1{,}16\,T_0$. В нашей модели

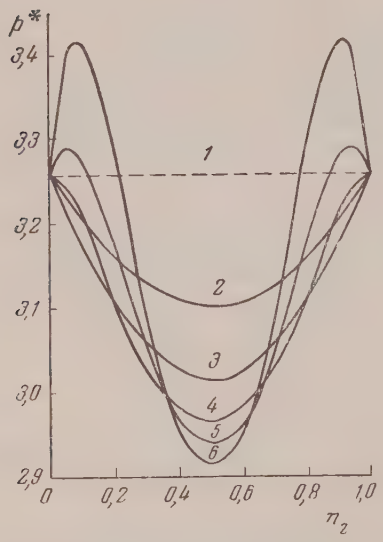


Рис. 1. Предельное давление в функции состава для разных δ: *1* — $\delta=0$; *2* — $\delta=0{,}04$; *3* — $\delta=0{,}08$; *4* — $\delta=0{,}12$; *5* — $\delta=0{,}16$; *6* — $\delta=0{,}20$

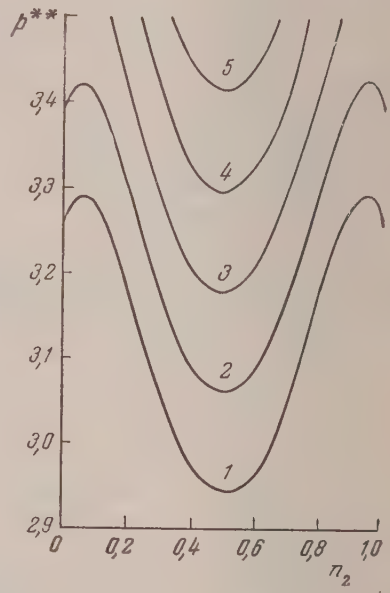


Рис. 2. Предельное давление в функции состава при разных температурах: *1* — $T=T_0$; *2* — $T=1{,}04\,T_0$; *3* — $T=1{,}08\,T_0$; *4* — $T=1{,}12\,T_0$; *5* — $T=1{,}16\,T_0$

критическое давление (т. е. давление в минимуме предельной линии) строго пропорционально абсолютной температуре.

Схематичность выбранной модели частиц-шариков, а также ограничение в наших расчетах случаем малых δ, делают невозможным прямое сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Однако общая картина, полученная выше, качественно совпадает с результатами экспериментального исследования расслоения газовых смесей при высоких давлениях [2].

Таким образом развитая в [1] общая теория предела устойчивости многокомпонентных систем действительно позволяет объяснить факт расслоения газовых смесей при высоких давлениях в терминах межмолекулярных сил.

Выводы

Развитая в [1] общая теория границы устойчивости однородной многокомпонентной системы прилагается к конкретной системе, состоящей из смеси двух сортов твердых шариков, «взаимный диаметр» которых превосходит среднеарифметическое значение индивидуальных диаметров разносортных частиц.

Численное решение уравнений границы устойчивости приводит к кривым расслоения системы на ее $P-n$ диаграмме, качественно согласным с результатами известных экспериментов по расслоению газовых смесей при высоких давлениях [2]. Это качественное согласие имеет место также и в отношении температурной зависимости положения кривой расслоения.

Белорусский государственный университет
Минск

Поступила
8.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кузьмич и И. З. Фишер, Журн. физ. химии, 32, 93, 1958.
2. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, 1952.
3. В. И. Кузьмич, Диссертация, БГУ, 1956.
4. J. Kirkwood, E. Mann, B. Alder, Journ. Chem. Phys., 18, 1040, 1950.
5. Дж. Майер и М. Геппert-Майер, Статистическая механика, ИИЛ, 1952.
6. И. З. Фишер, ЖЭТФ, 28, 437, 1955.

ON THE THEORY OF THE SEPARATION OF A GASEOUS MIXTURE UNDER HIGH PRESSURE

V. I. Kuzmich and *I. Z. Fisher* (*Minsk*)

Summary

The general theory of the limiting stability of multicomponent systems developed in (1) has been applied to a two-component system of rigid spheres. By means of this model a qualitative picture has been obtained of the separation of gaseous mixtures under high pressures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

К ВОПРОСУ О КАТАЛИЗЕ ТВЕРДЫМ ПРОДУКТОМ ПРИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Г. В. Сакович и В. В. Болдырев

По вопросу об автокаталитическом действии продукта при топохимических реа циях до сих пор нет единого мнения [1—5].

Представлениям о каталитическом действии продукта как неотъемлемой особенн сти топохимических реакций [1,2,6—20] противопоставляется развиваемая в работа М. М. Павлюченко [3,5,21—24] точка зрения, согласно которой твердый продукт пр топохимических реакциях не влияет на скорость. Скорость же реакции зависит от кр сталлохимических особенностей строения исходной твердой фазы и определяется ра витием реакционной зоны.

Объяснение своеобразного хода топохимических реакций характером развити реакционной зоны, исходя из геометрических особенностей развития реакции, котора начинается с наиболее активных мест кристалла, не является новым. В свое врем такие представления были подробно развиты в работах Бруса [25], С. З. Рогинског [26, 27], Бредли, Колвина и Юма [28], А. П. Бунтина [29].

В отличие от этих авторов, считавших, что скорость реакции определяется условия ми развития реакционной зоны, но отнюдь не исключавшими возможность каталитич ского действия продуктов, М.М. Павлюченко утверждает, что твердый продукт реакци не должен оказывать каталитического влияния на скорость топохимической реакци Исключение М. М. Павлюченко делает только для реакций разложения взрывчатых ве ществ, катализируемых, по его мнению, твердыми продуктами реакции. Для случае термического разложения остальных твердых веществ автокатализ исключен. В подтвер ждение этих взглядов им приводятся некоторые экспериментальные факты и теорети ческие представления, справедливость которых в ряде случаев не может не вызвать воз ражений.

В работах [30, 31] показано, что при дегидратации некоторых кристаллогидрато реакционные ядра могут возникать на гранях кристалла, причем после их возникнове ния процесс дегидратации идет, главным образом, за счет развития уже имеющихся ядер. Образования новых ядер, которого следовало бы ожидать, если не учитывать ка талитического действия продукта, даже на вершинах и ребрах кристалла не про исходит.

Гарнером с сотрудниками [30, 32—34], изучавшими скорость роста реакционны ядер при дегидратации кристаллогидратов, было обнаружено, что возникающие ре акционные ядра до достижения определенной критической величины растут по экспо ненциальному закону и, только достигнув ее, начинают расти линейно во времени. Та кой характер развития реакционных ядер легко может быть понят, если учесть катали тическое влияние твердого продукта на ход реакции.

В первый момент, когда количество продукта реакции очень мало можно считать, что он весь находится на границе раздела с исходным твер дым веществом. Если твердый продукт оказывает каталитическое действие то для скорости реакции имеем:

$$\frac{dx}{dt} = kx$$

и для количества прореагировавшего вещества ко времени t

$$x = ce^{kt}.$$

Из последнего уравнения следует, что экспоненциальный рост реакцион ных ядер в начальный момент может быть объяснен как следствие катали тического действия продукта реакции. По мере роста реакционного ядра скорость начинает зависеть не от всей массы твердого продукта реакции а лишь от части ее, расположенной на границе с исходным веществом Скорость реакции в этом случае пропорциональна массе продукта в сте пени $^2/_3$, а размеры ядра начинают расти во времени линейно.

Наблюдая развитие реакционных ядер при дегидратации пентагидрата сульфата меди, можно заметить, что сразу же после возникновения ядра имеют звездообразную форму. По мере роста их эта форма сменяется округлой. Такое изменение формы ядер в процессе их роста можно легко объяснить, учитывая каталитическое действие продукта. В небольших ядрах каталитическое действие продукта реакции на единицу поверхности мало (вероятно, вследствие того, что не успевает образоваться собственная кристаллическая структура, а аморфный продукт находится как бы в адсорбированном состоянии на поверхности исходного вещества). Поэтому условия развития реакционного ядра и его форма определяются главным образом структурой и анизотропией решетки исходного вещества. По мере увеличения массы ядра увеличивается и тенденция к образованию собственной кристаллической решетки, и, следовательно, должно усилиться и каталитическое действие продукта, что приводит к изменению формы ядра, поскольку теперь на форму ядра структура твердого продукта реакции начинает оказывать большее влияние, чем структура исходного твердого вещества.

Правильность такого объяснения подтверждается опытами Гарнера и Дженнигса [35], показавшими, что при дегидратации пентагидрата сульфата меди в вакууме, когда продукт дегидратации аморфен, образуются звездообразные ядра. Проведение дегидратации в присутствии паров воды, ускоряющих кристаллизацию продукта, приводит к образованию округлых ядер.

О каталитическом действии продукта реакции свидетельствуют также исследования скорости термического разложения азида калия [36, 37], в которых было обнаружено, что реакция термического распада азида в присутствии паров калия идет быстрее, чем в вакууме, что прямо указывает на каталитическое действие продукта.

Наконец, можно сослаться на прямые опыты по выявлению каталитического действия продуктов реакции, образующихся при восстановлении окислов никеля и меди водородом, проведенные одним из нас совместно с Ермолаевым [76]. В этих опытах было показано, что предварительно частично восстановленные закись никеля и окись меди восстанавливаются с большей скоростью, чем невосстановленные. Если частично восстановленный окисел обработать раствором нитрата ртути до перехода металла в раствор и замещения его на ртуть, а затем удалить ртуть из окисла, то скорость восстановления обработанного таким образом препарата становится такой же, как и невосстановленного. Таким образом, удаление из зоны реакции продукта восстановления вызывает уменьшение скорости реакции.

Из работ, посвященных непосредственному доказательству каталитического действия продукта реакции, следует отметить также работу Б. В. Ерофеева и Е. С. Осиновика [38], в которой каталитическое действие твердого продукта реакции доказывается на основании того, что предварительно освещенный оксалат серебра значительно уменьшает скорость термического разложения, если его растереть в ступке. По мнению авторов, уменьшение скорости происходит за счет нарушения контакта между металлическим серебром — продуктом реакции — и непрореагировавшим оксалатом при растирании. Однако результаты этих опытов не позволяют, по нашему мнению, сделать однозначный вывод о каталитическом действии продукта, если учесть, что речь идет о нарушении контактов на расстояниях порядка междуатомных и что глухого опыта по выявлению влияния растирания на скорость термического разложения необлученного оксалата серебра, насколько об этом можно судить по описанию опытов [38], не проводилось.

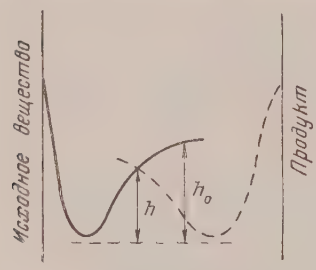
Наличие продукта в зоне реакции может оказывать существенное влияние не только на скорость, но и на механизм реакции термического разложения. При изучении скорости дегидратации пентагидрата сульфата меди Скрамовским, Форстером и Хюттигом [39] было обнаружено, что если препарат пентагидрата, который при определенных температуре и давлении разлагается до моногидрата, предварительно облучить ультрафиолетовым светом, то он при тех же условиях будет вначале разлагаться до тригидрата, который затем переходит в моногидрат. В этом случае, под действием света при комнатной температуре из пентагидрата возникают ядра не моногидрата, а тригидрата, направляющие при последующем термическом разложении дегидратацию пентагидрата в сторону образования тригидрата.

Кроме приведенных экспериментальных данных, простое теоретическое рассмотрение механизма процессов, происходящих на границе раздела фаз при топохимических реакциях, позволяет прийти к выводу, что образующийся в результате реакции твердый продукт всегда должен оказывать каталитическое влияние на дальнейшее протекание процесса, если между ним и исходным веществом существует граница раздела.

Представим себе участок реакционной поверхности вещества AB, распадающегося с образованием твердого продукта A по уравнению

$$[AB]_{тв} \rightarrow [A]_{тв} + B_{газ}.$$

Если бы твердый продукт реакции отсутствовал, части структурны частиц поверхности, способные отщепляться и образовывать газообраз ный продукт, удерживались бы односторонними силами сцепления с стороны кристалла. Энергетическая картина при этом выразится обычно потенциальной кривой по линии рвущейся связи (рисунок). Для того чтоб произошел распад, частицы В должны преодолеть потенциальный барьер равный по величине h_0. Представим себе теперь, что к поверхности исход ного вещества начинает приближаться поверхность твердого продукта реакции А до расстояния атомного — молекулярного взаимодействия У поверхности твердого продукта также существует потенциальная кривая взаимодействия, но направленная в противоположную сторону. В результате наложения этих двух силовых полей имеет место снижение энергетического барьера до величины h, что должно облегчить условия удаления В из АВ. Другими словами, в результате воздействия на поверхностный слой исходного вещества силового поля поверхности продукта реакции значительно облегчаются условия для термического разложения. Представления, подобные этим, о взаимодействии силовых полей поверхности исходного вещества и продукта реакции рассмотрены в работе Макдональда [40]. Эффективность действия твердого продукта на исходное вещество будет тем больше, чем меньше расстояние между поверхностями. Кроме того, каталитическое действие зависит от состояния структуры как исходного вещества, так и твердого продукта реакции.



С одной стороны, чем более нарушенной будет структура исходного вещества, тем в большей степени будет проявляться каталитическое действие продукта, так как при этом снизится энергия силового поля у поверхности твердого вещества. С другой стороны, каталитическое действие продукта будем тем больше, чем более упорядоченной будет его структура. Поэтому, чем в более стабильном состоянии будет получен продукт, тем большее каталитическое действие он будет оказывать.

Если твердый продукт кристаллический, активация исходного твердого вещества будет происходить за счет искажения решетки вследствие различия параметров исходной и вновь образующейся решеток. Искажающее действие должно быть взаимным. С одной стороны, твердый продукт реакции будет приводить к изменению равновесного состояния между частицами исходного вещества, с другой — пограничный слой исходного вещества стремится ориентировать продукт реакции так, чтобы сохранились параметры решетки исходного вещества.

Изменение параметров решетки продукта под влиянием решетки исходного вещества вытекает из принципа ориентационного соответствия П. Д. Данкова. Этот принцип, высказанной первоначально П. Д. Данковым в порядке теоретического обобщения кристаллохимических представлений об образовании новой фазы на границе твердого вещества [41—44], в настоящее время подтвержден многочисленными экспериментальными данными [45—50]. Имеются также прямые экспериментальные данные, свидетельствующие о сильном деформационном воздействии, оказываемом твердым продуктом реакции на решетку исходного вещества при топохимических реакциях [51].

Количественно ориентационное воздействие можно приближенно оценить как разность энергий кристаллических решеток продукта реакции в равновесном состоянии и в таком, когда параметры ее равны параметрам решетки исходного вещества. Например, для образующейся в результате термического разложения карбоната кальция окиси кальция можно допустить, что кристаллическая решетка на границе раздела характеризуется, с одной стороны, нормальными параметрами, равными сумме радиусов Ca^{2+} и O^{2-}, и неравновесным состоянием с параметрами решетки, равными сумме радиусов Ca^{2+} и CO_3^{2-}. Из формулы А. Ф. Капустинского [52] для расчета энергии кристаллической решетки

$$U = 256{,}1 \frac{\Sigma n_1 n_2}{r_к + r_а}$$

ледует, что отношение энергий кристаллической решетки для этих двух состояний авно обратному отношению расстояний между анионом и катионом:

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{r_к + r_а''}{r_к + r_а'}.$$

Если подставить значения радиусов Ca^{2+}, O^{2-} и CO_3^{2-} вместо $r_к$, $r_а'$ и $r_а''$, соответственно и принять по Эвансу [53], что $U_1 = 831$ *кал/моль*, то для U_2 найдем значение 680 *кал/моль*.

Следовательно, в деформированном ориентационными силами состоянии кристаллическая решетка CaO имеет избыточную энергию 151 *кал/моль*. Эта избыточная энергия и определяет то деформационное воздействие, которое оказывает окись кальция на прилегающие к ней слои карбоната. Приведенный расчет, конечно, является лишь приближенным, поскольку истинная энергия воздействия продукта на исходное вещество на самом деле меньше, вследствие наличия активационного барьера, для перехода решетки из неравновесного состояния в равновесное, и поскольку ориентация продукта и исходного вещества может быть не полной, а только частичной.

Кроме ориентационного воздействия катализ при реакциях термического разложения некоторых веществ (например, азидов металлов, галогенидов серебра и т. д.), образующих в качестве твердого продукта металл или другое вещество с высокой электропроводностью, может быть обусловлен участием продукта реакции в электронных процессах, происходящих при термическом распаде. При распаде азидов и оксалата серебра образующиеся частицы металла могут значительно облегчать перенос электрона от аниона к катиону и тем самым ускоряют термическое разложение.

Катализ твердым продуктом должен проявляться всегда, если имеется граница раздела между исходным веществом и продуктом реакции. Вне зависимости от того, аморфным или кристаллическим будет продукт, каталитическое действие должно проявляться, усиливаясь при переходе от аморфного к кристаллическому. Если же граница раздела между исходным веществом и продуктом реакции отсутствует и при разложении образуется твердый раствор, то каталитическое действие продукта проявляться не будет.

При увеличении концентрации продукта реакции может наступить такой момент, когда концентрация достигнет предельной величины, и начнется распад твердого раствора. При этом появится граница раздела фаз между исходным веществом и продуктом реакции, и вследствие каталитического действия продукта возрастет скорость.

Эти положения очень хорошо иллюстрируют опыты Шваба и Филлиниса [54], изучавших скорость диссоциации пирита. Существование излома на кривой превращения в их опытах объясняется тем, что вначале при разложении образуется твердый раствор продукта в исходном веществе. Начиная с некоторого момента времени, как показывают рентгенографические исследования, происходит распад твердого раствора. При этом за счет образования ядер кристаллического продукта, катализирующего процесс разложения, резко возрастает скорость реакции. Аналогичная картина может наблюдаться и в случае других реакций термического разложения, при которых образуются твердые растворы продукта в исходном веществе, легко распадающиеся на компоненты.

Переход твердого продукта реакции из аморфной фазы в кристаллическую также сопровождается обычно увеличением скорости реакции, так как при появлении кристаллической решетки возрастает ориентационное направленное воздействие продукта на исходное вещество. В качестве примера могут служить известные опыты Топли и Смита [55], Фольмера и Зейделя [56], установивших, что наличие некоторого количества водяных паров в системе ускоряет дегидратацию дигидрата оксалата марганца за счет превращения аморфного продукта в кристаллический под действием водяных паров. Фростом и Кемпбеллом [57] то же самое было показано для пентагидрата сульфата меди, а Уилером и Фростом [58] для целого ряда кристаллогидратов солей.

Все эти данные вполне определенно указывают на каталитическое действие, оказываемое твердым продуктом на скорость термического разложения и на зависимость силы этого каталитического действия от состояния твердого продукта реакции.

Особенностью автокатализа в топохимических реакциях является то, что каталитическое влияние оказывает не все прореагировавшее вещество,

а только часть его, находящаяся в контакте с исходным веществом реакционной зоне. Поэтому каталитическое действие продукта на единиц реакционной зоны остается в течение всего времени реакции постоянным если термодинамическое состояние новой фазы не изменяется. Из постоян ства каталитического действия продукта на единицу реакционной зон следует, что вид кривых превращения зависит только от характера изме нения во времени величины реакционной зоны или пропорционально ей величины реакционной поверхности. Поэтому самоускорение, являк щееся типичным для топохимических реакций и приводящее к прохожде нию скорости реакции через максимум, является следствием развити реакционной зоны, а не автокатализа. Каталитическое же действие про дукта реакции должно отразиться на изменении константы скорости но не будет изменять характера кривой скорость — время.

Изложенные представления о каталитическом действии твердого продукта позво ляют глубже понять и влияние добавок твердых веществ на скорость топохимически реакций разложения.

Очень часто влияние добавок продукта реакции и других твердых веществ, вво димых извне, отождествляют с автокаталитическим действием продукта, хотя для это го нет достаточных оснований. Прежде всего, если имеется достаточный контакт добавк с исходным веществом, влияние такой добавки может проявляться только в самый на чальный момент реакции. После же того как реакция началась и между добавкой и не прореагировавшим веществом образуется слой продукта, всякое воздействие на исхо ное вещество со стороны добавки прекращается. Образующийся же в ходе автокатали тической реакции продукт оказывает постоянное воздействие на протекание термиче ского разложения, так как все время находится в контакте с исходным веществом. И этого следует, что наличие или отсутствие влияния добавок продукта реакции не мо жет ни доказать, ни опровергнуть существование автокатализа при топохимически реакциях.

Что же касается влияния добавок, то к настоящему времени накоплен значитель ный экспериментальный материал, позволяющий сделать вывод об ускорении термиче ского разложения целого ряда твердых веществ в их присутствии [59—63]. Так ка состояние вводимых добавок, их контакт с исходным веществом и экспериментальна методика в различных случаях могут быть различными, данные по их влиянию передк бывают противоречивы. В качестве примера можно привести данные по влиянию до бавки продукта реакции на скорость термического разложения окиси серебра и перман ганата калия, полученные различными авторами. Льюис [6], Худ и Мурфи [61], Кев даль и Фукс [32] экспериментально установили, что добавка серебра ускоряет терми ческое разложение окиси серебра; М.М. Павлюченко и Э. Гуревич [64] нашли, что добав ка серебра не влияет на скорость. С. З. Рогинским и Е. И. Шульцем [26] было обна ружено, что добавка продукта реакции ускоряет термическое разложение перманга ната калия, и это было подтверждено позднее опытами других исследователей [14] Симхен [65] же на основании своих экспериментальных данных утверждает, что ника кого влияния добавка не оказывает.

В настоящее время можно считать установленным, что в ряде случаев добавки продуктов реакции, так же как и добавки других веществ, могут оказывать влияние на скорость термического разложения. Это влияние может быть связано с каталитическим действием добавки на вещество в начальной стадии реакции. О том, что здесь может иметь место именно каталитическое действие, свидетельствует избирательность действия, характерная для влияния добавок.

В работе [26] было показано, что наибольшее действие на термическое разложение перманганата, как и в случае других каталитических реакций, оказывают окрашенные окислы. Избирательность действия добавок проявляется также при термическом разложении сульфата железа [66], хлората калия [67], сульфата и карбоната натрия [68] Для случая термического разложения апетата цинка [69] и свинца [70] установлена прямая связь между каталитической активностью и прочностью связи Me — O для добавок окислов и теплотой образования для добавок различных сульфатов.

В ряде случаев ускоряющее действие может быть связано с вступлением добавки в твердофазную реакцию с разлагаемым веществом, благодаря чему на поверхности образуется промежуточный продукт, катализирующий дальнейшее разложение. В качестве примера такого действия добавки можно сослаться на опыты по влиянию добавки моногидрата

а скорость термического разложения пентагидрата сульфата меди до тригидрата, проведенные одним из нас [71]. При взаимодействии моно- и пентагидратов сульфата меди образуется тригидрат, ускоряющий дальнейшее термическое разложение пентагидрата. К этому же типу относится влияние добавки металлического свинца на термическое разложение формиата свинца и, вероятно, во многих случаях, действие окисных добавок при разложении солей кислородных кислот и т. д.

Кроме каталитического и химического действия, добавки могут влиять на скорость термического разложения за счет изменения свойств продукта реакции в их присутствии. Обычно действие таких добавок сводится к облегчению перехода твердого продукта из метастабильного в стабильное состояние (например, из аморфного в кристаллическое). Появление стабильной кристаллической фазы приводит к увеличению скорости реакции как за счет усиления автокатализа, так и вследствие увеличения пористости продукта. К этому типу следует отнести влияние твердых добавок хлоридов, нитрата и фторида натрия на термическое разложение доломита [72], влияние добавки NaCl и $CaCl_2$ на разложение известняка [73] и т. д.

Введение твердых добавок может изменять условия теплового обмена реагирующей системы, что также может отразиться на скорости. Во время реакции температура реагирующего вещества всегда несколько отличается от температуры окружающего пространства. В случае экзотермических реакций она будет всегда несколько выше, в случае эндотермических — ниже. Поэтому, если в систему, где идет экзотермическая реакция, ввести добавку, являющуюся хорошим проводником тепла, например порошок металла, то вследствие усиления теплоотвода и связанного с этим понижения температуры в зоне реакции скорость уменьшится. Это подтверждается результатами опытов по разложению оксалата свинца, которое замедляется в присутствии добавок порошков Ag, Cu, Fe, Al, Mg и Pb, причем уменьшение скорости пропорционально массе добавки [74, 75]. Такое действие добавок должно в особенности проявляться в тех случаях, когда контакт между добавкой и исходным веществом недостаточен для проявления каталитического или химического действия.

Таким образом, подробное рассмотрение вопроса показывает, что отождествлять явление автокатализа при топохимических реакциях разложения с действием добавок на скорость нельзя.

Выводы

1. Образующийся в результате топохимической реакции твердый продукт оказывает каталитическое действие на скорость реакции.

2. Прохождение скорости топохимических реакций через максимум является следствием развития реакционной зоны, а не каталитического действия продукта. Каталитическое же действие продукта отражается только на величине константы скорости.

3. Действие твердых добавок не может быть отождествлено с явлением автокатализа.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступила
9.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ерофеев, Уч. зап. Белгосуниверситета, № 14, 9, 1953.
2. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. химии, 29, 1136, 1955.
3. М. М. Павлюченко, Уч. зап. Белгосуниверситета, № 13, 28, 1951.
4. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 29, 39, 1955.
5. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 30, 1169, 1956.
6. N. Lewis, Zs. phys. Chem., 52, 310, 1905.
7. A. Sieverts, Thoberath, Zs. phys. Chem., 150, 463, 1922.

8. J. Pease a. H. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., **43**, 2179, 1921.
9. G. M. Schwab u. E. Pietsch, Zs. Elektrochem, **35**, 355, 1929.
10. M. Volmer, Zs. Elektrochem., **35**, 573, 1929.
11. С. М. Москович, Усп. химии, **3**, 152, 1935.
12. С. З. Рогинский, Журн. физ. химии, **12**, 427, 1938.
13. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. химии, **14**, 1217, 1940.
14. E. Prout, F. Tompkins, Trans. Farad. Soc., **40**, 488, 1944.
15. П. И. Белькевич, Докторская диссертации, Минск, 1951.
16. П. И. Белькевич, Изв. АН БССР, № 3, 145, 1950.
17. С. В. Маркевич, Изв. АН БССР, № 5, 125, 1950.
18. Е. С. Осиновик, Автореферат диссертации, Минск, 1952.
19. П. И. Белькевич, Изв. АН БССР, № 4, 121, 1952.
20. Б. В. Ерофеев и Н. Н. Смирнова. Журн. физ. химии, **25**, 1098, 195
21. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, **23**, 800, 1949.
22. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, **23**, 809, 1949.
23. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, **29**, 996, 1955.
24 М. М. Павлюченко и Г. А. Лазерко, Журн. физ. химии, 28, 10 1954.
25. B. Bruzs, Zs. phys. Chem., **B3**, 427, 1929.
26. С. З. Рогинский и Е. И. Шульц, Укр. хим. журн. **3**, 177, 1928.
27. С. З. Рогинский, Л. М. Сапожников и Н. А. Кучеренко Укр. хим. журн., **4**, 99, 1929.
28. R. Bradley, J. Colvin, J. Hume, Proc. Roy. Soc., **A137**, 531, 193
29. А. П. Бунтин, Докторская диссертация, Томск, 1941.
30. J. A. Cooper a. W. E. Garner, Trans. Farad. Soc., **32**, 1739, 1936.
31. J. A. Cooper a. W. E. Garner, Proc. Roy. Soc. **A174**, 487, 1940.
32. J. Kendall a. F. Fuchs, Journ. Amer. Chem. Soc., **43**, 2017, 1921.
33. W. E. Garner, Trans. Farad. Soc., **34**, 940, 1938.
34. N. F. Bright a. W. E. Garner, Journ. Chem. Soc., 1872, 1934.
35. W. E. Garner a. E. Jeninngs, Proc. Roy. Soc., **A224**, 437, 1954.
36. W. E. Garner a. J. B. Marke, Journ. Chem. Soc., 657, 1936.
37. W. M. Jacobs a. F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc. **A215**, 265, 1952.
38. Б. В. Ерофеев и Е. С. Осиновик, Изв. АН БССР, № 5, 177, 1955.
39. S. Skramovsky, R. Forster u. G. Hüttig, Zs. phys. Chem, **A25** 1, 1934.
40. J. Macdonald, Trans. Farad. Soc., **47**, 860, 1951.
41. П. Д. Данков, ДАН, **24**, 773, 1939.
42. П. Д. Данков, Журн. физ. химии, **20**, 853, 1946.
43. П. Д. Данков, Журн. физ. химии, **23**, 1025, 1949.
44. П. Д. Данков, Сб. Проблемы кинетики и катализа, VI, Изд-во АН СССР 1949.
45. П. Д. Данков и А. А. Кочетков, ДАН, **26**, 792, 1940.
46. J. Garrido, Ion, **11**, 206, 1951; C. A. **45**, 9880, 1951.
47. J. Sawkill, Proc. Roy. Soc., **A229**, 135, 1955.
48. P. Griffith, Journ. Chem. Phys., **14**, 408, 1946.
49. R. Roy, D. Roy, E. Fransis, Journ. Ceram. Soc., **38**, 198, 1955.
50. J. Benard, Bull. Soc. franc. minèral, **77**, 1061, 1954.
51. П. Д. Данков и П В. Чураев, ДАН, **73**, 1221, 1950.
52. А. Ф. Капустинский, Физическая химия пирометаллургических процес сов, 1933.
53. Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, ГХИ, М.— Л., 1948, стр. 61.
54. G. M. Schwab, J. Philinis, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 2568, 1947
55. B. Topley a. M. Smiht, Journ. Chem. Soc., 321, 1935.
56. M. Volmer u. K. Seidel, Zs. phys. Chem., **A179**, 153, 1937.
57. G. B. Frost a. R. Campbell, Can. Journ. Chem., **31**, 107, 1953.
58. R. C. Wheeler a. G. B. Frost, Can. Journ. Chem., **33**, 546, 1955.
59. С. М. Москович и В. А. Александрович, Журн. физ. химии, 6 1218, 1935.
60. Р. Фармер, Сб. Инициирующие взрывчатые вещества, № 2, 30, 1930.
61. G. Hood a. G. Murphy, Journ. Chem. Educ., **26**, 169, 1949.
62. J. Vanghan, L. Phillips, Journ. Chem. Soc., 2736, 1949.
63. В. В. Болдырев, Л. К. Яковлев и В. Н. Маняхина, Уч. зап Томского госуниверситета, **26**, 47, 1955.
64. М. М. Павлюченко и Э. Гуревич, Журн. общ. химии, **21**, 467, 1951
65. A. E. Simchen, Bull. Soc. chim. France, № 5, 638, 1954.
66. М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг, Журн. прикл. химии, **23**, 1149, 1950
67. G. B. Kohlhatkar, U. A. Sauth, Journ. Univ. Bombay, **11**, 96, 1942 C. **A37**, 3325, 1948.
68. А. А. Цефт и Г. И. Салибаев, Журн. прикл. химии, **23**, 1047 1950.
69. T. Tschikawa, H. Yamamura, M. Kato, Journ. Sci. Hiroshima Univ A16, 586, 1953.

70. M. Kato, P. Komuro, Bull. Aichi. Tokogu. Univ., 33, 43, 1954; Chem. Abstr., 48, 11895, 1954.
71. Г. В. Сакович, Диссертация, Томск, 1956.
72. О. А. Есин, П. В. Гельд и С. И. Попель, Журн. прикл. химии, 22, 437, 1949.
73. J. Schob, Rev. matér. constr. trav. publ., 409, 1949; C. A., 44, 3339, 1950.
74. П. И. Белькевич, Изв. АН БССР, № 3, 145, 1950.
75. П. И. Белькевич, и Е. С. Осиновик, Изв. АН БССР, № 2, 13, 1955.
76. В. В. Болдырев и А. В. Ермолаев. Журн. физ. химии, 31, 2562, 1957.

ON THE CATALYSIS BY SOLID PRODUCTS DURING TOPOCHEMICAL REACTIONS

G. V. Sakovich and *V. V. Boldyrev* *(Tomsk)*

Summary

The solid product of a topochemical reaction exerts a catalytic effect on its rate. The passing of the rate of a topochemical reaction through a maximum is the result of the development of the reaction zone rather than the catalytic action of the product. The catalytic effect of the product tells only on the magnitude of the rate constant. The action of solid additions should not be identified with the phenomenon of autocatalysis.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

О ПРИМЕНЕНИИ ОДНОГО ИЗ МЕТОДОВ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА К ОДНОКОМПОНЕНТНЫМ ДВУХФАЗНЫМ СИСТЕМАМ

М. Х. Карапетьянц

1. В числе других способов определения значения различных свойст веществ можно воспользоваться методами их сравнительного расчета Одна группа этих методов связана с изменением данного свойства в резул тате изменения состава и строения веществ; другая — с изменением свої ства под влиянием внешних условий.

В основу методов сравнительного расчета можно положить следующи соображения.

В общем случае какое-либо свойство G вещества зависит от двух груп переменных. Во-первых, G является функцией сложной комплексной пер менной, определяющей состав вещества и его строение; во-вторых, знач ние G зависит от условий, в которых находится данное вещество. След вательно,

$$f(G, g_1, g_2, \ldots, \Pi', \Pi'', \ldots) = 0, \quad (1$$

где g_1, g_2, ...— параметры вещества, характеризующие его состав и стро ние, а Π', Π'', ...— параметры условий (температура, давление и т. д.)...

Допустим, что для группы родственных веществ AB_1, AB_2, AB_3 при постоянном значении всех параметров условий * (1) с той или иной то ностью можно выразить линейным уравнением

$$\psi(G) = a + b\varphi(g_{Bi}) \quad (2$$

или уравнением

$$\Delta\psi(G) = b\Delta\varphi(g_{B_i}) \quad (3$$

в котором первый множитель характеризует неизменную часть молекуль а второй — переменную ее часть. Тогда, записав (2) или (3) для одног свойства в двух рядах I и II родственных веществ, для двух свойств G' и G'' в одном ряду сходных веществ и для одного свойства в одно ряду веществ при двух значениях Π_1 и Π_2 параметра условий Π получим — при сохранении в каждом сопоставлении вида φ — соответ ственно соотношения:

$$\psi(G_{II}) = A_1\psi(G_I) + B_1, \quad (4$$

$$\psi(G'') = A_2\psi(G') + B_2 \quad (5$$

и

$$\psi(G_{\Pi_2}) = A_3\psi(G_{\Pi_1}) + B_3. \quad (6$$

Эти соотношения являются аналитическим выражением первого, второг и третьего методов сравнительного расчета [1].

---

* Для некоторых свойств точнее иметь в виду одинаковые значения приведе ных параметров.

Как было показано на многих примерах, в уравнениях (2) — (6) часто $\psi(G) \approx G$, е. они принимают вид приближенных зависимостей

$$G_{II} = A_1 G_I + B_1, \tag{7}$$

$$G'' = A_2 G' + B_2 \tag{8}$$

$$G_{\Pi_2} = A_3 G_{\Pi_1} + B_3. \tag{9}$$

одство первого, второго и третьего методов расчета выражается в том, что всем соответствуют прямые, отвечающие ряду подобных по своим свойствам веществ, к как каждое из G, входящих в (4) — (9), является свойством нескольких веществ.

Допустим теперь, что для одного вещества, находящегося под влиянием одного раметра условий Π, соотношение (1) с той или иной точностью можно выразить нейным уравнением

$$\psi(G) = a + b\varphi(\Pi) \tag{10}$$

и уравнением

$$\Delta\psi(G) = b\Delta\varphi(\Pi), \tag{11}$$

котором первый множитель характеризует природу вещества, а второй — величину менения Π. Тогда, записав (10) или (11) для двух веществ M и N, двух свойств и G'' одного вещества и одного свойства вещества при двух значениях Π_1' и Π_2' другого раметра условий Π', получим (при сохранении в каждом сопоставлении вида φ) ответственно:

$$\psi(G_N) = A_4\psi(G_M) + B_4, \tag{12}$$

$$\psi(G'') = A_5\psi(G') + B_5 \tag{13}$$

$$\psi(G_{\Pi_2'}) = A_6\psi(G_{\Pi_1'}) + B_6. \tag{14}$$

Эти соотношения, в которых G_N и G_M, G'' и G', $G_{\Pi_2'}$ и $G_{\Pi_1'}$ сравниваются при инаковых значениях Π, являются выражением четвертого, пятого и шестого методов равнительного расчета [2]. Во многих случаях уравнения (10) — (14) принимают вид риближенных соотношений

$$G_N = A_4 G_M + B_4, \tag{15}$$

$$G'' = A_5 G' + B_5 \tag{16}$$

$$G_{\Pi_2'} = A_6 G_{\Pi_2'} + B_6, \tag{17}$$

е. уравнений, аналогичных (7)—(9). Четвертый, пятый и шестой методы сравнителього расчета отличаются от предыдущих трех тем, что им соответствуют прямые, отвеающие одному веществу; каждое из G, входящих в уравнения (12)—(17), является свойтвом одного вещества.

Уравнениям (7)—(9) и (15)—(17) была посвящена специальная работа, в которой они ассматривались на примере тепловых эффектов [3, 4] (см. также [5, 6]).

2. Настоящая статья посвящена четвертому методу сравнительного расета, т. е. соотношению (12), в применении к однокомпонентным двухфазым системам. Это соотношение можно получить как непосредственно з зависимости (10) в применении к сходным веществам N и M, так и на сновании соотношения (6), если распространить его с двух на несколько начений Π *.

Вид $\psi(G)$ и характер расположения точек на $\psi(G_N)$— $\psi(G_M)$-прямой ри заданных значениях Π определяется видом зависимости $G = f(\Pi)$. ак, в простейшем случае строго линейной зависимости G от Π значениям Π, отличающимся друг от друга на одинаковую величину, будет отвечать авноотстоящее расположение точек на прямой, соответствующей соотошению (15).

* Что для $\psi(G) = G$ было показано графически в [5].

Мыслимы различные варианты соотношения (12). Особенно вели их разнообразие при применении к двухфазным системам. Даже огран чиваясь чистыми веществами, можно указать на большое число уравн ний, сводящихся к (12). Это обусловлено тем, что вдоль равновесной кр вой меняются различные свойства веществ. Меняются плотности (объем сосуществующих фаз, их энтропии и энтальпии, переменны теплоты фаз вых превращений, температура, давление и другие свойства. Таки образом в качестве G и Π можно подразумевать различные величин

Ниже дан краткий обзор описанных в литературе уравнений, котор были предложены для сравнительного расчета соответствующих свойс на кривой равновесия жидкость — пар*. Ради экономии места они св дены в табл. 1 (где приведены в хронологическом порядке).

Таблица 1

Уравнения вида (12), описанные в литературе

Уравнения		Π	Ссылка
$T_N = A_4 T_M + B_4$,	(18)	P (давление)	[7]
$T_N^{-1} = A_4 T_M^{-1} + B_4$,	(19)	P	[8]
$\ln T_N = A_4 \ln T_M + B_4$,	(20)	P	[9]
$\Delta S_N = A_4 \Delta S_M + B_4$,	(21)[1]	P	[10]
$\ln P_N = A_4 \ln P_M + B_4$,	(22)[2]	T	[11]
$L_N = A_4 L_M + B_4$,	(23)	π (приведенное давление	[12]
$T_N = A_4 T_M + B_4$,	(24)	σ (поверхностное натяжение)	[13]
$T_N = A_4 T_M + B_4$,	(25)	L	[14]
$\ln \pi_N = A_4 \ln \pi_M + B_4$,	(26)	τ (приведенная температура)	[15]
$L_N = A_4 L_M$,	(27)	$t_{кр} - t$ (разность между критической и данной температурой)	[16]
$\psi(\tau_N) = A_4 \psi(\tau_M)$,	(28)	π	[17]
$V_N^{\Gamma} = A_4 V_M^{\Gamma} + B_4$,	(29)[3]	P	[18]
$\rho_N^{\Gamma} = A_4 \rho_M^{\Gamma} + B_4$,	(30)[3]	T	[2]
$L_N = A_4 L_M + B_4$,	(31)	P	[4]

[1] ΔS—изменение энтропии при испарении.
[2] L—теплота испарения.
[3] $V^{\Gamma}\rho^{\Gamma}$—объем и плотность сухого насыщенного пара.

Хотя уравнения (18)—(31) отличаются друг от друга природой свойс ($G = T, P, S, L, \pi, \tau, V, \rho$) и условиями применения ($\Pi = P, T, \pi, \sigma, L,$ $t_{кр} - t$), однако все они могут рассматриваться как частные выражен соотношения (12). При этом в одних случаях, — уравнения (18), (2 (23), (24), (25), (26), (29), (30), (31), — $\psi(G) \approx G$, т. е. соотношение (12) прин мает вид приближенной зависимости (15); в других, — уравнения (2 (22), (26), — $\psi(G) \approx \ln G$, т. е. взаимосвязь между свойствами можно свес к (12) в форме

$$\ln G_N = A_4 \ln G_M + B_4. \quad (3$$

Мыслимы и другие функциональные связи, в частности представл ные уравнением (19) [$\psi(G) \approx G^{-1}$], а также более сложные, например, уравнении (28), где $\psi(G) = \psi(\tau) \approx \tau^{-1} - 1$.

* Большинство этих уравнений можно распространить и на остальные крит равновесия в однокомпонентной двухфазной системе.

Из табл. 1 видно, что известны случаи, когда для данных G и Π были редложены различные уравнения вида (12). Укажем, например, на уравнения (18) и (20)*. В подобных случаях относительная точность уравнений егко определяется или посредством анализа допущений, лежащих в их снове, или,— что в общем случае надежнее,— путем сопоставления результатов вычисления с надежными экспериментальными данными.

Коэффициенты A_4 и B_4 в каждом из перечисленных уравнений принимат различные значения. Говоря об этом, мы имеем в виду не грубо приблиенные зависимости, являющиеся частными по отношению к рассматриаемым**, а изменение значений A_4 и B_4 в каждом из уравнений в зависиости от характера свойства, природы веществ и условий сопоставления. ак, коэффициенты A_4 и B_4 в уравнениях вида (15) в отдельных случаях рипимают значения, равные соответственно единице и нулю***.

Некоторые из уравнений табл. 1 были предложены как общие, ругие — в связи с расчетом свойств отдельных групп веществ. К первым тносятся (18) и (22), ко вторым — (21), (23) и (25). Так, уравнение (21) ыло рекомендовано для вычисления свойств углеводородов и спиртов, ричем расчеты производились по *н*-октану ($P_N = P_{н-C_8H_{18}}$). Уравнение (23) редложено для вычисления при условии, что $\pi_N = \pi_{н\text{-}C_6H_{14}}$, а уравнение 25) — для расчета температур кипения углеводородов при $L_N = L_{H_2O}$.

Многие из перечисленных уравнений получили широкое распространение; это в первую очередь относится к уравнению Дюринга (18) и к равнению Киреева (22), позднее предложенному Отмером. Развитию применению этих методов посвящена обширная литература.

Исследования, которые в той или иной степени связаны с правилом Дюринга, можно разбить на три группы. Одни из них [21] в основном освящены анализу и применению уравнения (18). В других [22] это уравнение распространено на многокомпонентные системы****. В третьих — аны уравнения, совпадающие по форме с (18), или изложено применение равила Дюринга для расчета различных свойств; к первым можно отнести равнения (24) и (25), а также некоторые другие (см., например, [23]); о вторым — зависимости между температурами двух жидкостей при динаковой вязкости [24], растворимости [25], текучести [26] и при одиаковых значениях некоторых других свойств [27].

Уравнение (22), как указал В. А. Киреев, применимо для растворов для диссоциации различных веществ; исходя из (22), он предложил омограммы для расчета давления пара (углеводородов и некоторых других еществ, а также водных растворов аммиака) и адсорбционного равнесия (адсорбция паров спирта и эфира на силикагеле) [28]. В литературе писан также ряд уравнений, которые можно рассматривать как распространение (22) на другие системы или как формально тождественные 22). К первым относятся зависимости для расчета летучести [29], раствоpимости [30], констант равновесия [31], поверхностного натяжения 32]; ко вторым — уравнение (20) и совпадающее с ним, но предложенное для расчета температур двух жидкостей при одинаковой их текучести 26, 33], а также уравнение вида (33) для расчета плотности жидкости 34] и энтропии [35].

К уравнению, аналогичному (22) при условии, что $\psi(T_N) = \psi(T_M)$, приводит зависимость, установленная Коксом [36].

Распространенность уравнений вида (32)***** связана с возможностью

---

* Уравнение (20) не сводится к (18), так как из последнего следует, что $\ln T_N = A_4 \ln T_M + B_4$, но $B_{4\,(18)} = \ln (A_4)_{(20)} + \ln (B_4)_{(20)}$.

** Например, уравнения Дальтона $T_N \approx T_M + B_4$ [19], Кокса $T_N^{-1} \approx A_4 T_M^{-1}$ и др.

*** См., например, [20].

**** Каждая прямая соответствует постоянной концентрации раствора.

***** См., например, [37].

широкого применения зависимости

$$G = ae^{G'/RT} = ae^{g'/kT}, \qquad (3$$

где G' и g' — энергетические характеристики соответствующего процес (см., например, [2, 38]).

Для фазовых и химических равновесий в уравнении (32)

$$A_4 = \frac{\Delta H_N}{\Delta H_M}, \qquad (3$$

где ΔH_M и ΔH_N — тепловые эффекты соответствующих превращени

Многие из упомянутых уравнений описаны их авторами как эмпир ческие закономерности; в основу некоторых из них положены теоретич ские соображения, в процессе пр менения которых сделаны упр щающие допущения.

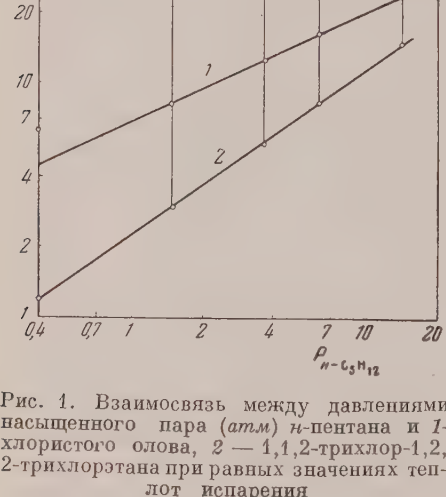


Рис. 1. Взаимосвязь между давлениями насыщенного пара (*атм*) *н*-пентана и *1*-хлористого олова, *2* — 1,1,2-трихлор-1,2,2-трихлорэтана при равных значениях теплот испарения

Все эти (и ниже рассматрива мые) уравнения различаются ка по точности, так и границами пр менения; то и другое зависит с условий сопоставления, от хара тера свойств и природы вещест Так, уравнение (19), будучи боле надежным, чем (20), в свою оч редь, уступает по точности ура нению (18); уравнение (24), ка показали его авторы на несколь ких примерах, для неассоци рованных жидкостей справедлив практически до критической тем пературы; это свидетельствует том, что для них, в отличие с ассоциированных веществ, подо бие σ-T-зависимости сохраняет ся в широком интервале темп ратур.

3. Рассмотренные уравнения не исчерпывают мыслимых вариантов при менения соотношения (12) к равновесию жидкость — пар. К новым ура нениям вида (12) можно прийти различными способами. Возможен чисто эм пирический путь — попарным сочетанием параметров на кривой равн весия жидкость —пар. Можно воспользоваться и обращением ранее пре ложенных линейных соотношений, т. е. наряду с (12) применять зависимост

$$\psi_1(\Pi_N) = A_4\psi_1(\Pi_M) + B_4. \qquad (35$$

Вид ψ в (12) и ψ_1 в (35) определяется характером зависимости $f(G,\Pi)=($ Обращение к (35) при фазовых равновесиях, так и в общем случае, наибол целесообразно тогда, когда в этом соотношении можно считать $\psi_1(\Pi)\approx I$ Такое допущение упрощает расчеты, в то время как допущение $\psi(G)\approx$ приводит в этих случаях к значительной утрате точности. Так, рассм тривая уравнения (18) и (22) в качестве примера (12) и (35), мы не мож считать в (22) $\ln P \approx P$. Очевидно, совместимость уравнений (15)

$$\Pi_N = A_4\Pi_M + B_4 \qquad (36$$

будет наблюдаться лишь в частном случае линейных $G-\Pi$ связей; другим словами, в общем случае интервал условий, при которых уравнения (1 и (36) приведут к примерно одинаковым результатам, будет различны

Возможность описанного обращения иллюстрируется на одном при-
ере рис. 1.

Кроме того, можно воспользоваться описанными в литературе уравне-
иями, из которых непосредственно следует зависимость вида (12). К ним
носятся, в частности, уравнения типа

$$G = a(1-\tau)^b, \tag{37}$$

$$G = a + b\ln(t_{кр} - t), \tag{38}$$

$$G = a(G'' - G')^b \tag{39}$$

$$G = aG'^b. \tag{40}$$

ействительно, из (37)—(40) при условии, что для веществ M и N одина-
овы значения соответственно τ, $t_{кр} - t$, $(G'' - G')$ и G', вытекает та или
ная форма соотношения (12). В тех случаях, когда $G'' = T_{кр}$ и $G' = T$,
равнение (39) сводится к (37). Для удобства конкретные формы уравне-
ий (37)—(40) указаны в табл. 2.

Таблица 2

Сводка уравнений вида (37), (38), (39) и (40), описанных в литературе

Уравнение	G	G'	G''	Ссылка
(37)	σ	—	—	[39]
	L	—	—	[40]
	$-\ln\pi$	—	—	[41]
(38)	$\eta - \mathrm{const}'$	—	—	[42]
	$V_ж$	—	—	[43]
	Φ^2	—	—	[44]
(39)	L	$\rho_Г$	$\rho_ж$	[45]
	σ	$\rho_Г$	$\rho_ж$	[46]
	L	T	$T_{кр}$	[47]
	η	T	$T_{кр}$	[48]
	σ	T	$T_{кр}$	[49]
	$\Phi + \mathrm{const}$	T	$T_{кр}$	[50]
(40)	$\rho_Г$	P	—	[51]
	$\chi^э$	σ	—	[51]
	s^4	L	—	[52]
	σ	η	—	[53]
	L	σ	—	[54]
	P	η	—	[55]
	Φ	π	—	[56]

Примечание. η — вязкость; Φ — текучесть; χ — электропроводность; s — скорость звука

Некоторые из них приведены в [57]. Известны также уравнения, кото-
ые можно рассматривать как результат попарных сочетаний частных
ависимостей вида (37), (38) и (40) [48]. Ко всем этим уравнениям можно
ыло бы присоединить ряд новых. Следует отметить, что подавляющее
ольшинство представленных в литературе уравнений вида (37)—(40)
е было использовано в виде зависимостей, соответствующих четвертому
етоду сравнительного расчета. Чуть ли не единственным исключением
вляется уравнение, предложенное в [46] (табл. 2), которое послужило
сновой для вывода уравнения (32) с $G = \sigma$ и построения соответствующей
му номограммы [32].

Некоторые из описанных зависимостей типа (12) можно было бы обосновать и при помощи уравнений, приведенных в табл. 2. Так, уравнения (26) и (28) непосредственно следуют из уравнения Ван-дер-Ваальса [41]

$$\ln \frac{P_{кр}}{P} = a\left(\frac{T_{кр}}{T} - 1\right). \tag{41}$$

Действительно, записав (41) в форме

$$-\ln \pi = a(\tau^{-1} - 1),$$

найдем, что при $\tau_N = \tau_M$

$$\ln \pi_N = \frac{a_N}{a_M} \ln \pi_M,$$

а при $\pi_N = \pi_M$

$$(\tau_N^{-1} - 1) = \frac{a_M}{a_N}(\tau_M^{-1} - 1),$$

т. е. получим соответственно (26) и (28).

В качестве уравнений вида (12) мыслимо применение и допущений, лежащих в основе уравнений этого вида. Так, к (20) и (22), как известно, можно прийти, исходя из приближенного уравнения Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{L}{RT^2}, \tag{42}$$

допустив соответственно, что при $P_M = P_N$

$$\Delta S_N \approx A_4 \Delta S_M, \tag{43}$$

и при $T_M = T_N$

$$L_N \approx A_1 L_M. \tag{44}$$

Уравнения (43) и (44) являются зависимостями вида (12) при $\psi(G) \approx G$ и $B_4 = 0$.

4. Подобно тому как, применяя метод сравнительного расчета, соответствующий уравнению (4), нельзя считать, что рассматриваемая $\psi(G_{II})$ — $\psi(G_I)$-связь вытекает из какой-либо конкретной $G - g$-зависимости только потому, что первая является математическим следствием второй, так нельзя и полагать, что именно данная $G - \Pi$-зависимость лежит в основе (12) только по аналогичной причине. Известно, например, что для вычисления внутренней теплоты испарения l было предложено несколько уравнений вида

$$l = a(1 - \tau)^b, \tag{45}$$

являющихся частным выражением зависимости [37]. В одной работе рекомендовалось значение $b \approx {}^7/_{18}$, в другой $\sim 2{,}5$, в третьей $\sim {}^1/_3$, но это не означает, конечно, что в основе уравнения

$$l_N = A_4 l_M + B_4, \tag{46}$$

следующего из (45) при условии, что $\tau_N = \tau_M$, лежат все три уравнения вида (46) или, скажем, то, в котором $b = {}^7/_{18}$.

Поэтому, если говорить, что характер функциональной шкалы, отвечающей справедливости (12), определяется видом зависимости (10), то при этом надо иметь в виду только ту зависимость, которая фактически существует между G и Π. Причем на результатах расчета по уравнению (12), конечно, не отразится, знаем ли мы ее, или не знаем.

Допустим далее, что на основании некоторых теоретических соображений для описания данного свойства G предложена конкретная зависимость $=f(\Pi)$; примем также, что в процессе ее вывода пришлось ввести некоторые допущения, которые привели к тому, что найденная $G-\Pi$-зависимость казалась приближенной (допустим, неточность выражается в том, что начиная с некоторых значений Π, рассчитанные значения G дают систематические и возрастающие с Π отклонения от действительных величин). Тогда обращение к уравнению (15) приведет к повышению точности, так как введение в сопоставление двух сходных веществ, у которых зависимость G от Π будет подобной, скомпенсирует ранее наблюдаемые отклонения; последние отразятся лишь на том, что распределение точек на графике $_N=f(G_M)$(при $\Pi_N=\Pi_M$) в той области, где найденная $G-\Pi$ -зависимость давала мало удовлетворительные результаты при заданных значениях T (например, при равноотстоящих), будет иным. Аналогичный результат будет в том случае, когда характер зависимости G от Π (скажем, от T) удалось установить лишь в неявной форме, т. е. когда доведение расчета до численного результата невозможно.

В качестве примера укажем на уравнение

$$\Delta E_{\text{пар}} = a\,(\rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}})^b, \tag{47}$$

рассмотренное Бенсоном [59]; приняв на всем протяжении равновесной кривой $b = {}^5/_3$, мы обнаружили бы, что расхождение между левой и правой частями уравнения по мере приближения к критической точке возрастает *. Если бы мы обратились к зависимости

$$\ln (\Delta E_{\text{пар}})_N = A_4 \ln (\Delta E_{\text{пар}})_M + B_4, \tag{48}$$

то обнаружили бы, что оно является достаточно удовлетворительным вплоть до критической точки. Тем самым необходимость считать b переменной величиной отпала бы. Указанные же отклонения выразятся в том, что расстояния между точками на $\ln (\Delta E_{\text{пар}})_N - \ln (\Delta E_{\text{пар}})_M$-прямой вблизи критической точки при неизменном значении $\rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}}$ станет иным.

Другой пример. Формально уравнение (22) можно было бы представить как следствие уравнения

$$\ln P = -\frac{L}{4{,}575\,T} + \text{const}; \tag{49}$$

но хотя (49) справедливо в несколько большем интервале, чем лежащее в его основе допущение $L = \text{const}$ [60], однако уравнение (22) является достаточно точным в еще более широком интервале температур. Естественно, что за пределами области, в которой соблюдается (49), характер расположения точек на $\ln P_N - \ln P_M$-прямой станет несколько иным.

Еще одно соображение. Точность уравнений (20) и (43), (22) и (44) неодинакова. Казалось бы, первые должны приводить к большей погрешности, чем вторые. В действительности же наблюдается обратное, т. е. заведомо приближенные допущения мало отражаются на результатах. Недостаточная точность уравнений должна привести, в частности, к тому, что температурные интервалы, в которых точность уравнений (20) и (43) или (22) и (44) является одинаковой, не совпадают, подобно тому как уравнение (49) простирается на больший температурный интервал, чем лежащее в его основе допущение $L=\text{const}$. Это соображение иллюстрируется рис. 2: в то время как (20) приводит к хорошим результатам (до 5 *атм* и к удовлетворительным до 30 *атм*), уравнение (43) дает мало точные результаты.

В тех случаях, когда уравнение $G=f(\Pi)$, например, вида

$$G = a + b\Pi \tag{50}$$

* Для уточнения Бенсон предложил перейти в этой области к значению $b = 2$.

приводит к ошибкам, лежащим за пределами неточности экспериментальных данных, можно ожидать, что переход к соответствующему уравнению вида (15) в общем случае вызовет повышение точности (разумеется за счет некоторого изменения функциональной шкалы). Это предположение основано на том, что отклонения от линейности в зависимости одного от того же свойства от одного и того же параметра будет примерно одинаковым. (При этом результаты будут тем точнее, чем больше сходства в свойствах сравниваемых веществ.) Поэтому, в частности, в тех случаях, когда приходится прибегать к эмпирическим соотношениям, пренебрегая некоторо

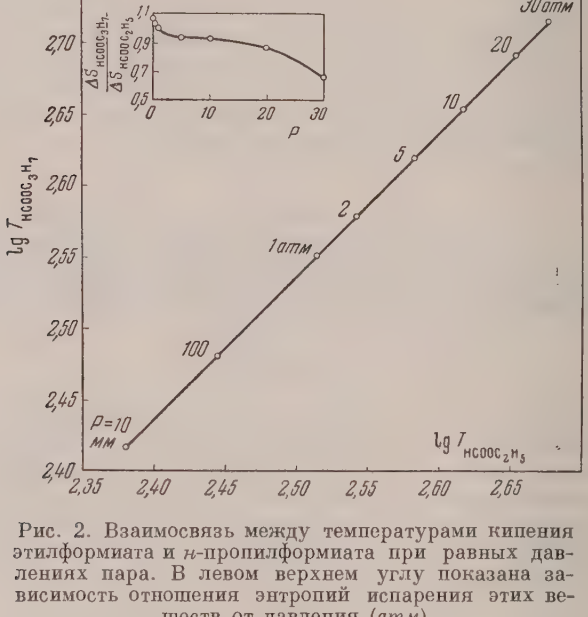


Рис. 2. Взаимосвязь между температурами кипения этилформиата и *н*-пропилформиата при равных давлениях пара. В левом верхнем углу показана зависимость отношения энтропий испарения этих веществ от давления (*атм*)

нелинейностью G—Π-зависимости, обращение к сравнительному методу расчета не только исключает необходимость подбора коэффициентов a и b в (50), но и повышает точность результатов вычисления.

В ряде случаев правильность допущения о возможности положить данное уравнение вида $G=f(\Pi)$ в основу конкретной зависимости (12) легко проверить, найдя значение коэффициентов в последнем. Так, если исходить из (40) и считать, что значение b не зависит от природы вещества, то в уравнении (32) $A_4=1$*; это означает, что величина $(\ln G_N - \ln G_M)$ не должна зависеть от значения G'. Если же это условие не соблюдается, то принятое допущение является несостоятельным.

Точность вычислений по уравнениям вида (12) в общем случае зависит от выбора стандартного вещества. Однако чувствительность результатов к природе стандартного вещества зависит от характера свойства и условий сопоставления. Иногда удовлетворительные результаты получаются лишь при выборе в качестве стандартного вещество, близкое к изучаемому, если не считать грубо приближенных уравнений (примером которых может служить упоминавшееся ранее уравнение Дальтона), то к свойствам

* Действительно, записав (40) для G_N и G_M и исключив G' (так как сравнение предполагает условие $G'_N = G'_M$), получим $\ln G_N = \frac{b_N}{b_M} \ln G_M + \left(a_N - a_M \frac{b_N}{b_M}\right)$, т. е. (32

чувствительным к структуре, следует отнести теплоемкость кристаллических веществ. Другим таким свойством является вязкость [61] (см. также [62]). В большинстве же случаев можно говорить лишь о понижении точности вычислений при выборе недостаточно сходного стандартного вещества. Наоборот, можно назвать уравнения, результат расчета по которым практически не зависит от природы стандартного вещества. К последним относится приближенная зависимость (31); если соблюдается условие $(P_{кр})_N \approx (P_{кр})_M$, то получаются удовлетворительные результаты, независимо от того, насколько отличается природа сопоставляемых веществ.

Необязательность условия сходства сравниваемых веществ, отличающая четвертый метод сравнительного расчета от первых трех, является результатом того, что зависимость одного и того же свойства от переменного параметра должна для различных веществ быть подобной.

Так как четвертый метод сравнительного расчета основан на подобии в изменении данного свойства двух веществ с изменением данного переменного параметра, то условие одинакового агрегатного состояния также не является во всех случаях обязательным. Действительно, например, характер температурной зависимости давления насыщенного пара над твердыми и жидкими веществами будет одним и тем же; поэтому можно сравнивать температуру кипения одного вещества с температурой возгонки другого. При таком сопоставлении интервал значений Π ограничен условием одинакового (для каждого из сопоставляемых веществ) агрегатного состояния.

Выводы

Один из ранее описанных методов сравнительного расчета свойств веществ (четвертый метод) рассмотрен на примере уравнений, характеризующих равновесие жидкость — пар в однокомпонентных системах.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
20.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **27**, 775, 934, 1953; **28**, 186, 353, 1136, 1954; **29**, 938, 1328, 1955; **30**, 2218, 1956. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **18**, 27, 1954; **20**, 10, 39, 1955; **23**, 3, 1956; Нефт. хоз., № 4, 66, 1955; Хим. и технол. топл., № 9, 21, 1956.
2. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 1132, 1328, 1955.
3. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **30**, 593, 1956.
4. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **30**, 1103, 1956.
5. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 1328, 1955.
6. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **30**, 1420, 1956.
7. U. Dühring, в книге E. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationelle Physik und Chemie, Lpz. 1878, стр. 70; U. Dühring, Ann. Phys., **11**, 163, 1880; Mondesir, C. R. **90**, 360, 528, 1158, 1423, 1880; Colot, C. R., **114**, 653, 1892.
8. W. Ramsay a. S. Young, Phil. Mag., [5], **20**, 515, 1885; **21**, 33, 1885, **22**, 37, 1886; **33**, 153, 1892; Zs. phys. Chem., **1**, 237, 1887; A. Findlay, Proc. Roy. Soc., **69**, 471, 1902; F. A. Henglein, Zs. phys. Chem., **98**, 1, 1921; Я. П. Беркман, Укр. хим. журн., **1**, 553, 1925; R. Lautié, Bull. Soc. chim., **9**, 787, 1942.
9. F. A. Henglein, Zs. Elektroch., **26**, 431, 1930; Zs. phys. Chem., **98**, 1, 1921; R. Lantié, Bull. Soc. chim., № 5—6, 503, 1947, V. Kirreeff, Zs. Elektroch., **39**, 269, 1933.
10. J. M. Schultz, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **21**, 557, 1929; Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **23**, 360, 1931.
11. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, **2**, 233, 1931; D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem., **32**, 841, 1940; Chem. Met. Eng., **47**, 631, 1940; D. F. Othmer a. R. E. White, Ind. Eng. Chem., **34**, 952, 1942; D. F. Othmer a. F. D. Sawyer, Ind. Eng. Chem. **35**, 1269, 1943; D. F. Othmer a. R. Gilmont, Ind. Eng. Chem., **36**, 858, 1944; D. F. Othmer a. E. H. Ten Eyck, Ind. Eng. Chem., **41**, 2897, 1949.

12. B. Maxwell, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **24**, 502, 1932.
13. A. R. Carr a. T. Wolczinski, Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 2541, 193
14. D. E. Holcomb a. G. G. Brown, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **34**, 590, 194
15. D. H. Gordon, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **35**, 851, 1943; D. F. Othmer, In Eng. Chem., Ind. Ed., **34**, 1072, 1942; R. Gilmont, T. Roszkowski D. F. Othmer, Petrol. Refiner, **32**, 167, 1953.
16. М. Х. Карапетьянц, Хим. пром., № 6, 21, 1954; Нефт. хоз., № 10, 50, 194
17. L. Seglin, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **38**, 402, 1946.
18. R. Lautié, Bull. Soc. chim., № 5—6, 503, 1947.
19. Dalton, Gilberts Ann. Phys., 1801 (цит. по Л. Богаевскому, За. Импер. Ак. Наук по физ.-мат. отдел., **5**, № 13, 55, 1897).
20. М. Х. Карапетьянц, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 2 100, 1956.
21. W. Herz, Zs. Elektroch., **24**, 45, 333, 1918; A. R. Carr a. W. D. Murph Journ. Amer. Chem. Soc., **51**, 116, 1929; C. C. Monrad, Ind. Eng. Chem., In Ed., **21**, 139, 1929; Riley a. Bailey, Proc. Roy. Soc. Irish Acad., **B38**, 45 1929; R. Lorenz, Zs. anorg. allg. Chem., **179**, 293, 1929; M. M. Whit Ind. Eng.Chem., Ind.Ed., **22**, 230, 1930; R. Lorenz u. W. Herz, Zs. anorg.all Chem., **186**, 165, 1930; J. A.M. van Limpt, Zs. anorg. allg. Chem., **189**, 287, 193
22. E. M. Backer a. V. H. Waite, Chem. Metal. Eng., **25**, 1137, 1174, 192 A. R. Carr, R. E. Townsend a. W. L. Badger, Ind. Eng. Chem., In Ed., **17**, 643, 1926; E. H. Leslie a. A. R. Carr, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed **17**, 810, 1925; E. M. Backer a. E. A. Pettibone, Ind. Eng. Chem., In Ed., **21**, 562, 1929; E. J. Roehl, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **30**, 1320, 193
23. С. С. Чин, Журн. физ. химии, **26**, 960, 1225, 1952; М. Л. Гавриш, ДАН **102**, 89, 1955.
24. A. W. Porter, Phil. Mag., **23**, 458, 1912.
25. R. L. Harris, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **24**, 455, 1932.
26. R. Lautié, Bull. Soc. chim., № 1—2, 86, 1947.
27. J. H. Perry a. E. R. Smith, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **25**, 195, 1933.
28. В. А. Киреев, Журн. прикл. химии, **7**, 1, 1934; Кокс и химия, № 8, 56, 193 Нефт. хоз., № 2, 67, 1934; Гл. «Физико-химические основы процесса рекуперации летучих растворителей» в книге Л. Пиатти. Рекуперация летучих растворителей 7 ОНТИ, 1934.
29. А. М. Мамедов, Азерб. нефт. хоз., № 2, 20, 1953.
30. A. I. Johnson, Chen-Juanga. Ti-Kang Kwei, Canad. J. Tech nol.; **32**, 123, 1954; см. также E. L. Skau a. R. E. Boucher, Journ. Phys Chem., **52**, 460, 1954.
31. D. F. Othmer a. A. H. Luley, Ind. Eng. Chem., **38**, 408, 1946; В. А. Киреев, Журн. физ. химии, **28**, 568, 1954.
32. D. F. Othmer, S. Josefowitz a. A. E. Schmutzler, Ind. Eng. Chem **40**, 886, 1948.
33. R. Lautié, Bull. Soc. chim., № 11—12, 680, 1946.
34. D. F. Othmer, S. Josefowitz a. A. E. Schmutzler, Ind. Eng Chem., **40**, 883, 1948.
35. D. F. Othmer a. R. D. Baattie, Petrol. Refiner, **31**, № 4, 29, 1952 (цит. п Chem. Abstr., **47**, 11934, 1953).
36. E. R. Cox, Ing. Eng. Chem., Ind. Ed., **15**, 592, 1923; G. Calingaert a D. S. Davis, Ind. Eng. Chem., **17**, 1287, 1925; D. S. Davis, Ind. Eng. Chem Ind. Ed., **17**, 735, 1925.
37. М. Л. Варламов, Докторская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева 1955; Научн. зап. Одесск. политехн. ин-та, **2** (6), № 1, 39, 1955.
38. С. Г. Мокрушин, Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 5—6, 12, 1942; Журн общ. химии, **15**, 59, 1945.
39. J. G. van der Waals, Zs. phys. Chem., **13**, 657, 1894; S. Sugden, Journ Chem. Soc., **125**, 32, 1924; de Block, Bull. Acad. Roy. Belg., **11**, 292, 353, 1925 A. Ferguson, Phil. Mag., **31**, 37, 1916; A. Ferguson, a. S. J. Kennedy Trans. Faraday Soc., **32**, 1474, 1936; Lövgren, Swensk, Kem. Tid., 53 354, 1941.
40. M. Tiesen, Verhandl. d. D. phys. Geselsch., **16**, 80, 1897; J. J. van Laar Die Zustandgleichung, 1924, стр. 263; Winter, Journ. Phys. Chem., **32**, 576 1928; С. М. Лукомский, Журн. техн. физ., **12**, 389, 1942; K. M. Watson Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **35**, 398, 1954; I. J. Hooks a. F. Kerze, Chem.Metal Eng., **53**, 117, 1946; W. J. Jones a. S. T. Bowden, Phil. Mag., **37**, 480, 1946
41. J. G. van der Waals, Continüität des gasförmiges und flüssigen Zustandes, стр 147, 1899.
42. W. J. Jones a. S. T. Bowden, Phil. Mag., **36**, 765, 1955.
43. M. Avenarius, Bull. Acad. St. Petersb., **24**, 525, 1878; М. Авенариус ЖРФ-ХО, ч. физ., **12**, 20, 1880.
44. van Aubel, C. R., **173**, 384, 1921.
45. Tyrer, Journ. chim. phys., **13**, 379, 1915; J. J. van Laar, loc. cit., W. Pers

chke, loc. cit.; W. J. Jones a. S. T. Bewde, Phil. Mag., 37, 480, 1946; S. W. Benson, Journ. Chem. Phys., 15, 367, 866, 1947; Р. З. Магарил, Журн. физ. химии, 29, 1301, 1955.
6. R. D. Kleemann, Phil. Mag., 21, 83, 1911; А. И. Бачинский, Изв. физ. ин-та и ин-та биол. физ., 2, 60, 1922; McLeod, Trans. Faraday Soc., 19, 38, 1923; W. Herz, Zs. anorg. allg. Chem., 175, 277, 1928; W. Perschke, loc. cit.
7. M. D. de Hemptine, Bull. Acad. Roy. Belg., 12, 296, 1929; J. J. van Laar, loc. cit., Perschke, Zs. Elektroch., 35, 13, 1929; J. C. de Wijs, Rec. trav. chim. 62, 449, 455, 1943; Journ. Phys. Coll. Chem., 54, 599, 1950.
8. В. Першке, ЖРФ-ХО, 60, 1019, 1928.
9. W. Perschke, loc. cit.
0. Telang, Journ. Phys. Chem., 50, 373, 1946.
1. S. Young, Journ. de Phys., 8, 5, 1909.
2. Bogdan, Bull. Acad. Roumania, 2, 30, 1923.
3. Sharma, Journ. Indian Chem. Soc., 2, 310, 1925.
4. В. Першке, loc. cit.; W. Herz, Zs. anorg. allg. Chem., 155, 348, 1926; J. C. de Wijs, Journ. Phys. Chem., 51, 747, 1947; Р. З. Магарил, loc. cit.
5. Lucatu, C. R., 207, 1403, 1948; S. S. Mitra, Journ. Chem. Phys., 22, 349, 1954.
6. Thomas, Nature, 155, 365, 1955.
7. W. J. Jones a. S. T. Bowden, Phil. Mag., 37, 480, 1946.
8. J. G. van der Waals, Zs. phys. Chem., 13, 657, 1894; M. Tiesen, loc. cit.; Verschaffelt, K. Acad. Wetens. Amsterd., 5, 94, 1897; Goldhammer, Zs. phys. Chem., 71, 577, 1910; Sugden, loc. cit.
9. S. W. Benson, loc. cit.
0. М. Х. Карапетьянц, Курс химической термодинамики, Госхимиздат, 2-е изд., 1953.
1. E. P. Irany, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 2106, 1938; 61, 1734, 1939; В. Т. Славянский, Журн. физ. химии, 27, 1776, 1953; Ю. П. Шиманский и С. Д. Равикович, Журн. физ. химии, 29, 48, 1955; Л. М. Катаева, Журн. физ. химии, 30, 645, 1956; Ф. П. Довженко, Журн. физ. химии, 30, 2596, 1956.
2. А. Голик, Изв. АН СССР, сер. физ., 5, 54, 1941; А. З. Голик, Укр. хим. журн., 14, № 2, 34, 1949; А. З. Голик, С. Д. Равикович, А. В. Орищенко, Укр. хим. журн., 17, 627, 1951; А. З. Голик, Сб. «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии», Изв. КГУ им. Т. Г. Шевченко, 1954 г., стр. 69, 83; А. З. Голик. Укр. хим. журн., 28, 139, 1957.

ON THE APPLICATION OF ONE OF THE COMPARATIVE CALCULATION METHODS TO TWO PHASE SINGLE COMPONENT SYSTEMS

M. Kh. Karapet'yants (Moscow)

Summary

One of the previously described methods of comparative calculation of the properties of substances (method four) is examined with respect to the equations characterizing liquid-vapor equilibrium in one component systems.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

О МОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Н. А. Запольская

Ряд авторов усматривает основную причину возникновения «мото электрических эффектов» в различного рода концентрационных изменения в приэлектродном слое.

Эванс [1] связывает это явление с дифференциальной аэрацией электродов, Мюлер и Конопицкий [2] — с концентрационными изменениями вследствие неодинако протекающей диффузии у движущегося и неподвижного электродов. Н. А. Изгарыше [3] и Ньюбери [4] приписывают изменение электродных потенциалов при движени окислительно-восстановительным процессам. Ньюбери также придает некоторое зн чение пленкам, образующимся на металлах при вторичных процессах.

По мнению В. А. Кистяковского, возникновение этого своеобразного гальваниче ского элемента в первую очередь зависит от изменения пленок на границе металл — электролит. Им было высказано предположение, что главной причиной мотоэлектри ческих эффектов являются изменения, которые испытывают различные пленки н границе металл — электролит. Изучение мотоэффектов дает возможность поэтом познавать поведение самих пленок.

Результаты настоящей работы по изучению мотоэлектрических эф фектов для Al, Zn, Fe, Ni, Co, Cu и стали в растворах окислителей [$K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$], а также данные, полученные нами [5] ранее дл никелевых электродов, по-видимому, находятся в хорошем согласии точкой зрения В. А. Кистяковского.

Экспериментальная часть

Если обозначить через E_2 потенциал движущегося электрода чере E_1 потенциал неподвижного, то мотоэлектрический эффект выразится, ка

$$E = E_2 - E_1.$$

Величина E может быть с положительным знаком (положительны мотоэлектрический эффект) или с отрицательным в том случае, когда потенциал движущегося электрода будет иметь более отрицательно значение.

Определение мотоэлектрического эффекта производилось нами в приборе, предло женном В. А. Кистяковским, состоящем из двух сосудов, соединенных посредством жид костного мостика. Один из сосудов, в который помещается «движущийся» электрод вращающийся с незначительной скоростью (1,3—1,5 об/сек), снабжался ртутным затво ром для избежания непрерывного поступления новых порций кислорода воздуха.

Неподвижный электрод, укрепленный на кронштейне, помещался в другой сосуд

Перед опытом оба электрода в средней части парафинировались, так как в некото рых случаях влияние «водной линии» очень значительно.

Электродвижущая сила измерялась при помощи гальванометра чувствительностью $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ А при балластном сопротивлении цепи в 10 000 Ω (отсутствие мотоэлектриче ского эффекта фиксировалось без балластного сопротивления). В некоторых случаях измерение мотоэлектрических эффектов производилось при помощи зеркального галь ванометра чувствительностью $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ А. Промежуток между двумя отсчетами был при нят в 3 мин.

Нижеприведенные данные мотоэлектрических эффектов являются средними из пя ти определений (при установившейся величине эффекта). Все опыты проводились с об разцами из химически чистых металлов. Используемое для опытов железо содержало 99,38% Fe.

С целью изучения защитного действия на металлы растворов, содер-кащих различные окислители, представлялось интересным сопоставле-ие данных мотоэлектрических измерений с данными о потерях от кор-озии и величиной электродных потенциалов.

Для коррозионных испытаний использовались образцы одного и того же размера, редварительно обработанные бархатной наждачной бумагой и обезжиренные дихлор-таном и спиртом.

Измерение электродных потенциалов производилось обычным компенсационным етодом с потенциометром ВИМС. В качестве электрода сравнения служил каломель-ый электрод с 1 N KCl. Результаты опытов представлены в табл. 1—5.*

Обсуждение результатов

Известно, что двухромовокислый калий можно использовать как в ачестве добавки к различным электролитам, с целью предохранения еталла от коррозии в этих средах, так и для получения устойчивых ленок. Однако, являясь окислителем, $K_2Cr_2O_7$ может оказывать в неко-орых случаях деполяризующее действие, сильно увеличивая коррозию еталла.

Из табл. 1 видно, что добавление двухромовокислого калия к 3%-но-у раствору NaCl влияет защитным образом на Al, Zn, Co, Ni, при этом аряду с отсутствием потери от коррозии не обнаруживается и мото-лектрический эффект (с гальванометром чувствительностью $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ A). этих условиях естественная пленка на металлах сохраняется, и $K_2Cr_2O_7$ грает роль пассиватора. Особенно четко это действие сказывается в тношении цинка и кобальта, так как в отсутствие $K_2Cr_2O_7$ наблюдается коррозия, и заметный мотоэлектрический эффект.

Что касается железа и стали, то в 3%-ном NaCl коррозионной устой-ивости для них не наблюдалось даже при добавлении $K_2Cr_2O_7$ в коли-естве 8% и выше, до насыщения. Мотоэлектрический эффект в этих слу-аях также имеет заметную величину (15—30 mV).

В случае никеля, железа и стали, двухромовокислый калий, добавлен-ый к 0,1 N раствору серной кислоты, действует как пассиватор (табл. 2). ри этом наблюдается указанная выше закономерность, т. е. при от-утствии коррозии (в течение 7 суток) мотоэлектрический эффект не обна-уживается.

Для никеля пассивное состояние наступает при 0,5% $K_2Cr_2O_7$, для елеза при 2% и выше (в зависимости от чистоты препарата и предвари-ельной обработки поверхности). Что касается кобальта, то в 0,1 N рас-воре серной кислоты пассивного состояния не наблюдалось даже при асыщении раствора $K_2Cr_2O_7$. Однако в более разведенном, а именно ,01 N растворе H_2SO_4 пассивное состояние кобальта достигается при —5% $K_2Cr_2O_7$.

Обращение мотоэффекта от отрицательного к положительному, наблю-аемое для меди при введении двухромовокислого калия (табл. 1, 2), ызывается, по-видимому, преимущественным влиянием на движущийся лектрод деполяризующего действия $K_2Cr_2O_7$, в то время как в чистых аствoрах NaCl и H_2SO_4 изменение потенциала в сторону более отрицатель-ых значений обусловлено снижением концентрации ионов меди у мещающегося электрода.

Из табл. 2 видно, что добавление $K_2Cr_2O_7$ к H_2SO_4 не приводит к полному рекращению коррозии алюминия, величина же мотоэлектрического ффекта снижается от значений 70—80 mV (в 0,1 N H_2SO_4) до едва замет-ых, при добавлении к нему 8% $K_2Cr_2O_7$. Такое несоответствие может ыть объяснено малым размером пор в пленке (в присутствии $K_2Cr_2O_7$),

* В таблицах приведены значения потенциалов, пересчитанных по отношению к одородному электроду, полученные через 30 мин. после начала погружения. Величина отенциалов является средней из 2—3 определений.

Таблица 1

Величины коррозии, электродного потенциала и мотоэлектрического эффекта для Al, Zn, Fe, Ni, Co, Cu в 3 %-ном NaCl с $K_2Cr_2O_7$

Электролит	Al			Zn			Fe			Ni			Co			Cu			Сталь марганцовистая		
	потеря в весе, *мг/см²***	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, *мг/см²*	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, *мг/см²*	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, *мг/см²*	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, *мг/см²*	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, *мг/см²*	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, *мг/см*	потенциал, V	мотоэффект, mV
3% NaCl	Потери в весе нет	−0,68	*	0,57	−0,77	15–20	0,84	−0,37	27–30	Потери в весе нет	+0,041	Мотоэффект не наблюдается	0,2	−0,14	3–5	0,1	+0,001	8—12 отр.	0,51	−0,33	12—15
3% NaCl +0,5% $K_2Cr_2O_7$		−0,55	Мотоэффект не наблюдается	Потери в весе нет	−0,74	Мотоэффект не наблюдается	0,59	−0,35	25—27		+0,12		Потери в весе нет	−0,010	Мотоэффект не наблюдается	+0,9	+0,108	10—12 пол.	1,5	−0,36	12—14
3% NaCl +1% $K_2Cr_2O_7$		−0,529			−0,69		0,50	−0,325	20—25		+0,14			+0,008		+0,5	+0,151	10—12 пол.	1,5	−0,35	12—13
3% NaCl +2% $K_2Cr_2O_7$		−0,499			−0,685		0,96	−0,320	15—20		+0,28			+0,03		+0,35	+0,168	8—11 пол.	1,05	−0,34	10—12
3% NaCl +4% $K_2Cr_2O_7$		−0,485			−0,682		1,10	−0,320	8—10		+0,29			+0,10		+0,38	+0,173	8—10 пол.	1,15	−0,336	10—12
3% NaCl +8% $K_2Cr_2O_7$		−0,478			−0,680		1,24	−0,319	8—10		+0,37			+0,218		+0,05	+0,178	8—9 пол.	1,10	−0,335	10—12

* При свежеобработанной поверхности и в 5%-ном NaCl наблюдается незначительный мотоэффект.

Величина коррозии, электродного потенциала и мотоэлектрического эффекта для Al, Zn, Fe, Ni, CO, Cu в 0,1 N H_2SO_4 с $K_2Cr_2O_7$

Электролит	Al			Zn			Fe			Ni			Co			Cu			Сталь марганцовистая		
	потеря в весе, мг/см²*	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, мг/см²	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, мг/см²	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, мг/см²	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, мг/см²	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, мг/см²	потенциал, V	мотоэффект, mV	потеря в весе, мг/см²	потенциал, V	мотоэффект, mV
0,1 N H_2SO_4	0,70	—0,41	70—75	2,35	—0,79	8—10	9,0	—0,33	25—30	2,2	—0,04	70—80	2,0	—0,166	65—70	0,3	+0,21	8—10 отр.	4,7	—0,309	25—27
0,1 N H_2SO_4 +0,5% $K_2Cr_2O_7$	0,51	—0,290	4—5	7,4	—0,781	16—18	7,6	—0,32	40—42	Потери в весе нет	+0,85	Мотоэффект не наблюдается	3,9	+0,018	95—100	4,0	+0,448	9—10 пол.	3,5	—0,285	37—40
0,1 N H_2SO_4 +1% $K_2Cr_2O_7$	0,45	—0,235	3—4	7,79	—0,780	16—18	4,4	—0,285	45—48		+0,86		3,5	+0,168	30—35	4,4	+0,469	9—10	Потери в весе нет	+0,757	Мотоэффект не наблюдается
0,1 N H_2SO_4 +2% $K_2Cr_2O_7$	0,44	—0,230	2—3	7,69	—0,74	18—20	3,9	—0,280	40—45		+0,87		3,7	+0,221	10—15	3,1	+0,480	6—8		—	
0,1 N H_2SO_4 +4% $K_2Cr_2O_7$	0,31	—0,169	Еле заметный мотоэффект	8,3	—0,735	30—35	Потери в весе нет**	+0,693	Мотоэффект не наблюдается		—		2,8	+0,286	8—10	3,2	+0,501	4—5		—	
0,1 N H_2SO_4 +8% $K_2Cr_2O_7$	0,33	—0,129		8,0	—0,73	40—45		+0,79			—		2,5	+0,337	6—8	3,3	+0,502	4—5		—	

* Потеря в весе за 7 суток.
** Для образца хильгеровского железа.

Таблица

Величины коррозии, электродных потенциалов и мотоэлектрического эффекта Fe, Ni, Co в серной кислоте с добавкой $KMnO_4$

Электролит	Fe			Ni			Co		
	Потеря в весе, *мг/см²**	Потенциал, V	Мотоэффект, mV	Потеря в весе, *мг/см²*	Потенциал, V	Мотоэффект, mV	Потеря в весе, *мг/см²*	Потенциал, V	Мотоэффект
0,1 N $KMnO_4$	Потери в весе нет	+0,83	Мотоэффекта не наблюдается	Потери в весе нет	+0,869	Мотоэффекта не наблюдается	потери в весе нет	+0,87	Мотоэффекта не на-
0,1 N $KMnO_4$ +0,00001 N H_2SO_4		+0,829			+0,868			+0,87	
0,1 N $KMnO_4$ +0,0001 N H_2SO_4		+0,87			+0,869			+0,86	
0,1 N $KMnO_4$ +0,001 N H_2SO_4		+1,32			+1,329		0,69	+0,39	30–
0,1 N $KMnO_4$ +0,01 N H_2SO_4		+1,33			+1,331		2,7 (привес)	+0,25	5—1
0,1 N $KMnO_4$ +0,1 N H_2SO_4		+1,325			+1,33		4,4	+0,02	85–
0,1 N $KMnO_4$ +0,5 N H_2SO_4		+0,28			+1,33		—	—	–
0,1 N $KMnO_4$ +1 N H_2SO_4	6,64**	—0,25	55—60		+1,32		4,5	—0,03	90–
0,1 N $KMnO_4$ +2 N H_2SO_4	—	—	—	2,83	+1,24	Незначительный в начале измерения мотоэффект быстро достигает 90—100	—	—	–
0,1 N $KMnO_4$ +4 N H_2SO_4	—	—	—	5,22	+1,11		—	—	–
0,1 N $KMnO_4$ +6 N H_2SO_4	—	—	—	5,82	+1,11	—	—	—	–

* Потеря в весе за 7 суток.

** Для образцов из хильгеровского железа потери в весе и мотоэффект наблюдались, величина электродного потенциала + 1,11 V.

*** В начале измерения.

препятствующим быстрому обновлению при сдвиге электрода раств у активных мест. Это приводит к незначительной разнице в потенциал т. е. к небольшой величине E. Аналогичное медленное изменение элект ного потенциала алюминия в 1 N Na_2SO_4 при введении в раствор мар цовокислого калия наблюдали В. В. Скорчеллетти [6] и Б. М. Идельч

В случае цинка (табл. 2) в 0,1 N H_2SO_4 коррозия резко усиливается добавлении двухромовокислого калия. Это обстоятельство отмечал ранее и другими авторами. Наблюдаемое нами увеличение мотоэлект ческого эффекта, с повышением концентрации $K_2Cr_2O_7$, указывает свою очередь, на деполяризующее действие $K_2Cr_2O_7$.

Пассивирующее действие хроматов и бихроматов заключается, мнению Хора [7], в залечивании «дефектных мест естественной плен Аналитическим путем им было доказано, что хром в пленке на жел присутствует в количестве $3{,}4 \cdot 10^{-8}$ *г/см²*. Согласно электронографичес данным Н. А. Шишакова, для образцов железа (Армко), воздушно окисл ных и пассивированных нами в растворе 0,1N H_2SO_4 с 5% K_2Cr (при 30°С), как в первом, так и во втором случае обнаруживаются лин характерные для γ-Fe_2O_3. Это совпадает с результатами, полученн ранее П. Д. Данковым [8] и Н. А. Шишаковым для железа с естествен пленкой и железа, обработанного в насыщенном растворе $K_2Cr_2O_7$. На чие в обоих случаях линий γ-Fe_2O_3 связано, надо полагать, с неизмен

остью структуры воздушно окисленной пленки, при воздействии $K_2Cr_2O_7$. Повышение же коррозионной устойчивости поверхности после пассивирования обусловлено, по-видимому, очень тонкими поверхностными изменениями, способствующими увеличению сплошности пленки.

Переходя к рассмотрению данных, полученных для металлов группы железа (Fe, Ni, Co) в H_2SO_4 с $KMnO_4$ (табл. 3), следует отметить, что для всех металлов этой группы наблюдается та же закономерность, что и в случае двухромовокислого калия, т. е. мотоэлектрический эффект имеет заметную величину лишь в растворах, в которых металл коррозионно активен.

Электродные потенциалы для железа, никеля, кобальта в пассивном состоянии (табл. 3) оказываются одного и того же порядка (около +0,87V, +1,32 V). В этом случае Fe, Ni, Co, подобно платине, играют роль инертных электродов.

Следует отметить своеобразное поведение кобальта при увеличении концентрации серной кислоты от 0,001 до 0,01 *N*. Как видно из таблицы, ожидаемого усиления коррозионной активности не происходит; наоборот, в 0,01 *N* растворе H_2SO_4 образцы покрывались пленкой темно-бурого цвета, очевидно, осадка MnO_2, что обнаруживалось при взвешивании образцов через 7 суток. (Под осадком образцы сохраняли свой блеск.) Мотоэлектрический эффект, в связи с образованием пленки, быстро спадал во времени (от 10—15 mV до едва измеряемой величины).

Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты, до 0,1 *N*, как видно из таблицы, вызывало уже заметную коррозию с мотоэлектрическим эффектом до 100 mV.

В случае никеля, в растворах серной кислоты (2, 4, 6 *N*), содержащих $KMnO_4$, положительные значения электродных потенциалов не могут служить указанием на пассивное состояние металла, так как потеря от коррозии за 7 суток составляла 2,83 *мг/см*² в 2 *N* H_2SO_4 (потенциал никеля в этом растворе через 24 часа имел значение +0,97 V). Между тем значительная величина мотоэлектрического эффекта, около 100 mV через 30 мин., свидетельствует уже о наличии активных участков на поверхности электродов в данном растворе.

В табл. 4 приведены данные, характеризующие влияние хлор-иона и сульфат-иона на поведение железа в нейтральных средах в присутствии $KMnO_4$. Оказалось, что в пределах концентраций до 0,001 *N* для NaCl, до 0,01 *N* для Na_2SO_4 влияние на естественную пленку ионов Cl^-

Таблица 4

Величины коррозии, электродного потенциала и мотоэлектрического эффекта для железа в растворах NaOH, NaCl, Na_2SO_4 с добавкой $KMnO_4$

Электролит	Потеря в весе, *мг/см*²*	Потенциал, V	Мотоэффект, V	Электролит	Потеря в весе, *мг/см*²	Потенциал, V	Мотоэффект, mV	Электролит	Потеря в весе, *мг/см*²	Потенциал, V	Мотоэффект, mV
N NaOH	Потери в весе нет	—0,03	Мотоэффекта не наблюдается	1 *N* NaCl	0,90	—0,395	30—35	1 *N* Na_2SO_4	0,83	—0,44	60—65
N NaOH		+0,58		1 *N* NaCl +0,1 *N* $KMnO_4$	5,99	—0,295	5—7	1 *N* Na_2SO_4 +0,1 *N* $KMnO_4$	6,88	—0,305	8—10
+0,1 *N* $KMnO_4$,5 *N* NaOH		+0,57		0,5 *N* NaCl +0,1 *N* $KMnO_4$	5,85	0,275	5—7	0,5 *N* Na_2SO_4 +0,1 *N* $KMnO_4$	7,02	—0,30	8—10
-0,1 *N* $KMnO_4$,1 *N* NaOH		+0,55		0,1 *N* NaCl +0,1 *N* $KMnO_4$	5,40	—0,24	5—7	0,01 *N* Na_2SO_4 +0,1 *N* $KMnO_4$	7,00	—0,23	3—4
-0,1 *N* $KMnO_4$,01 *N* NaOH				0,01 *N* NaCl +0,1 *N* $KMnO_4$	3,50	+0,04	2—3	0,01 *N* Na_2SO_4 +0,1 *N* $KMnO_4$	Потери в весе нет	+0,77	Мотоэффекта не наблюдается
-0,1 *N* $KMnO_4$		+0,54		0,001 *N* NaCl +0,1 *N* $KMnO_4$	Потери в весе нет	+0,87	Мотоэффекта не наблюдается	0,001 *N* Na_2SO_4 +0,1 *N* $KMnO_4$		+0,875	
—	—	—	—	0,0001 *N* NaCl +0,1 *N* $KMnO_4$		+0,885		0,0001 *N* Na_2SO_4 +0,1 *N* $KMnO_4$		+0,90	

* Потеря в весе за 7 суток.

и SO_4^{--} полностью исключается, и железо ведет себя, как в чистом 0,1 растворе $KMnO_4$. Коррозии и заметного мотоэлектрического эффек в этих условиях не наблюдается. Величина электродного потенциа близка к величине потенциала железа в 0,1 N $KMnO_4$.

Из приведенных в табл. 4 данных для железа в растворах NaOH $KMnO_4$ видно, что во всех случаях железо сохраняет пассивное состоян Коррозия и мотоэлектрический эффект не наблюдаются.

Таблица 5

Величины коррозии, электродных потенциалов и мотоэлектрического эффекта для Fe в водных растворах $(NH_4)_2S_2O_8$

Электролит	Потеря в весе, *мг/см²**	Потенциал, V	Мотоэффект, mV
20% $(NH_4)_2S_2O_8$	28,85	—0,240	85—90
10% $(NH_4)_2S_2O_8$	10,20	—0,245	80—85
5% $(NH_4)_2S_2O_8$	9,99	—0,250	80—85
1% $(NH_4)_2S_2O_8$	8,11	—0,300	80—85
0,5% $(NH_4)_2S_2O_8$	3,36	—0,325	70—75
0,05% $(NH_4)_2S_2O_8$	2,47	—0,335	60—65

* Потеря в весе за 7 суток.

В табл. 5 содержатся результаты исследования влияния на желе растворов персульфата аммония. Несмотря на высокий окислительн потенциал, персульфат аммония не оказывает защитного действия железо. По-видимому, водные растворы его, имеющие в силу гидроли кислую реакцию (pH около 3), очень быстро разрушают естественную пле ку, активируют поверхность и вызывают интенсивную коррозию обр цов. Величина мотоэлектрического эффекта достигает 90 mV.

В присутствии $K_2Cr_2O_7$ в количестве 2—3% в 0,01 N растворе персул фата аммония наблюдалось пассивирование железа, а также сталей разл ных марок (углеродистой, марганцовистой, хромистой) как для полир ванной, так и грубо обработанной поверхности.

При испытании на коррозию во влажной атмосфере пассивированн в указанной смеси стальные образцы обнаружили повышенные защитн свойства пленки.

При рассмотрении значений электродных потенциалов, приведенн в таблицах, не представляется возможным установить какую-либо пр стую связь между величиной потенциалов и коррозионным поведени металла. Так, например, для алюминия и кобальта в растворах серн кислоты, содержащих $K_2Cr_2O_7$, электродные потенциалы, несмотря протекающую коррозию (через 7 суток обнаружена потеря в весе), име более положительную величину, чем потенциалы образцов в 3%-н растворе NaCl (для тех же концентраций $K_2Cr_2O_7$). Вместе с тем, последнем случае коррозии алюминия и кобальта не наблюдалось.

Подобное несоответствие имеет место и в случае цинка. Так, при зн чении потенциалов — 0,78 и —0,74 V в 0,1 N H_2SO_4 и в 3%-ном Na (с 0,5% $K_2Cr_2O_7$), коррозия наблюдается только в первом растворе.

Из данных табл. 4 можно видеть, что для железа в 0,1 N раство NaOH при величине электродного потенциала — 0,03 V наблюдается па сивное состояние, между тем как в $1 \cdot 10^{-2} N$ растворе NaCl (с 0,1 $KMnO_4$) при потенциале + 0,04 V происходит коррозия образцо Величина потенциала в последнем случае определяется как потенциала анодных участков, представляющих глубокие питтинги и занимающ лишь малую долю от общей поверхности образца, так и потенциала катодных участков с сохранившейся блестящей пленкой и занимающ

льшую часть поверхности. Этим и определяется то обстоятельство, что едний потенциал поверхности имеет положительное значение.

На примере поведения никелевых электродов (в растворах серной слоты с $KMnO_4$) особенно отчетливо выявляется, что данные по измере-ию электродных потенциалов не отражают полностью природы процес-ов, протекающих на поверхности никеля. Так, потенциал электродов 2 N H_2SO_4 с $KMnO_4$) даже через 24 часа имеет еще значение + 0,97 V. ежду тем имеющиеся коррозионные потери можно предвидеть на основа-ии значительной величины мотоэлектрического эффекта, наблюдаемого же в первые часы после погружения.

Выводы

Показана возможность установления пассивного состояния металлов растворах, содержащих окислители на основе измерений мотоэлектри-еских эффектов. Эта возможность вытекает из представлений, развитых . А. Кистяковским.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
21.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

. Y. R. Evans, Metallic corrosion passivity and protection, 1946, стр. 366, 384.
2. W. Müller u. K. Konopicky, Sitzungsb. Akad. Wissensch. Wien., Mat. naturw. Klasse, Abt. II, 138, Suppl 707, 1929.
3. Н. А. Изгарышев, Исследования в области электродных потенциалов, Изв. Коммерч. ин-та, кн. 3, М., 1914.
4. E. Newbery, Trans. Electrochem. Soc., 67, 223, 1935.
5. Н. А. Запольская, Журн. физич. химии, 25, 352, 1951.
6. В. В. Скорчеллетти и Б. М. Идельчик, Бюллетень Бюро по коррозии металлов, 1, № 2, 87, 1936.
7. T. P. Hoar a. U. R. Evans, Journ. Chem. Soc., 2476, 1932.
8. П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, ДАН, 24, 554, 1939.

ON THE MOTOELECTRIC EFFECT OF SOME METALS IN SOLUTIONS OF OXIDIZING AGENTS

N. A. Zapol'skaya (Moscow)

Summary

On the basis of motoelectric effect measurements it has been shown possible to establish a passive state in metals in solutions containing oxidizing agents. This possibility follows from the conceptions of V. A. Kistiakovskii.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ В ВЫСОКОПОЛИМЕРАХ

IV. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

В. А. Каргин и Ю. С. Липатов

В настоящее время установлено, что полимеры с жесткими цепям обладают неплотной молекулярной упаковкой. Это было показано на пр мере целлюлозных волокон [1], полистирола [2] и ряде других полимер [3]. Было также показано, что в зависимости от условий обработки пло ность упаковки может изменяться в ту или иную сторону в довольно ш роких пределах. Была показана также зависимость плотности упаковк от гибкости цепи, величины сил межмолекулярного взаимодействия и м лекулярного веса.

Известно также, что удельный объем полимера в стеклообразном состо нии заметно зависит от скорости охлаждения полимера, при прохожден через температуру стеклования [4]. Это связано с релаксационным характ ром процессов перегруппировки молекул при охлаждении; при пониж нии температуры возрастет время релаксации, и молекулы не успева переупаковываться таким образом, чтобы достигнуть отвечающего данно температуре равновесного состояния. Полимер затвердевает, имея стру туру, отвечающую более высокой температуре. То, что в зависимости скорости охлаждения стеклообразный полимер может иметь больший ил меньший удельный объем, должно отражаться на его свойствах. Та в работе Тобольского [5] было показано, что рост скорости охлажден полиметилметакрилата приводит к более быстрой релаксации напряжен при последующем растяжении, что связано с меньшим изменением объем быстроохлажденных образцов. Влияние скорости охлаждения на свойст ориентированных волокон полистирола было исследовано в работе Кли мана, Карама и Вильямса [6].

На возникновение неравновесных состояний в зависимости от скорост охлаждения полистирола указано и в работе [7]. В одном из наших пред дущих сообщений [8] нами было показано, что для полистирола и пол метилметакриалата в результате ориентации плотность молекулярной уп ковки уменьшается. Там же было дано молекулярное истолкование это явления, основанное на предположении, что характер изменения пло ности упаковки при ориентации определяется соотношением времен ра тяжения и протекания релаксационных процессов в ориентированном п лимере. Однако понижение плотности упаковки при ориентации мож но было бы приписать и другому фактору.

Изменение конфигурационного набора полимерных молекул затру няет диффузию отрезков полимерной цепи, что эквивалентно повышени времени релаксации [9]. В этом случае можно было бы ожидать, что пр охлаждении ориентированного полимера в нем будет закрепляться структура, соответствующая более высокой температуре, чем при охлажд нии неориентированного образца в сравнимых условиях.

Представляло интерес выяснить влияние этого фактора на возникнов ние неплотной упаковки цепей ориентированных полимеров. Однак непосредственное изучение влияния скорости охлаждения на возни новение неплотной упаковки в ориентированных полимерах путем сопо

тавления сорбционных свойств и определения теплот растворения здесь е может быть применено, ибо в случае быстрого охлаждения мы не смо- кем разделить эффекты понижения плотности, связанные с охлаждением собственно понижением плотности упаковки при ориентации, а при медленном охлаждении в ориентированном полимере будут протекать явления терморелаксации, приводящие к повышению плотности упаков- ки [8]. Поэтому мы исследовали, насколько сильно могут влиять усло- вия охлаждения полимера на изменение плотности упаковки. С этой целью нами были поставлены опыты по изучению сорбции низкомолеку- лярных веществ и определению теплот растворения различно обработан- ных полимеров.

Методика измерений

Сорбционные измерения проводились на пружинных весах Мак-Бе- на. Теплоты растворения определялись при помощи адиабатического калориметра, аналогично описанному С. М. Скуратовым [10].

Объекты исследования. Полиметилметакрилат. Для сорбцион- ных опытов был использован технический непластифицированный продукт с молеку- лярным весом около 800 000. Ориентированный полиметилметакрилат был тот же, что ранее [8]. Полиметилметакрилат, примененный для опытов по определению теплот растворения, был получен путем осаждения из раствора технического продукта в аце- тоне при прибавлении метилового спирта в количестве, несколько превышающем необ- ходимое для начала осаждения; молекулярный вес продукта был равен 1 800 000. Низкомолекулярный полиметилметакрилат был приготовлен полимеризаций 10 *мл* мо- номера в присутствии 0,2 *г* перекиси бензоила при 98°; после полимеризации полимер растворялся в ацетоне и высаживался метиловым спиртом; молекулярный вес был равен 53 000.

Образцы полиметилметакрилата приготовлялись путем нагрева до 140° и быстрого охлаждения перенесением образца в сосуд с жидким воздухом или путем медленного охлаждения со скоростью 1° за 15—20 мин. в интервале температур 100—70°. Поли- стирол для сорбционного опыта охлаждался от 120° до комнатной температуры или медленно отжигался от 100° до 58° со скоростью 1° за 10 мин. Образцы полистрола для определения теплот растворения (*а*) прогревались 2 часа при 160° и быстро пе- реносились в сосуд с жидким воздухом (*б*), охлаждались от температуры 120° до 60° со скоростью 3° в час.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изотермы сорбции полиметилметакрилатом метилового эфира изомасляной кислоты; приведены данные для закален- ного, отожженного, ориентированного и неориентированного образцов. На рис. 2 представлены изотермы сорб- ции воды закаленными и отожженными образцами полиметилметакрилата раз- личных молекулярных весов.

Таблица 1

Сорбция этилбензола полистиролом

Упругость пара, %	Привес при сорбции, %	
	закален- ный	отожжен- ный
15,9	1,614	1,24
19	3,45	—
24,9	—	2,48

Данные по сорбции (рис. 1) указыва- ют, что в результате закалки можно по- лучить структуру, характеризующуюся значительно большей рыхлостью по сравнению с медленно охлажденным образцом. Сопоставление этих данных с данными по сорбции ориентирован- ным полимером показывает, что оп- ределяемая сорбционным методом рыхлость полимера, возникающая при закалке, может существенно превосходить рыхлость, наблюдаемую в результате ориентации. Закалка в случае полистирола также приводит к повышению рыхлости, как следует из данных табл. 1.

Интересно сопоставить эти данные с данными определения теплот рас- творения, приведенными в табл. 2.

Сопоставление этих данных с данными по теплотам, полученными нами ранее при изучении изменения тепловых эффектов растворения при ориентации, показывает, что в последнем случае наблюдались более

заметные изменения. В то же время сорбционные измерения показыва противоположную картину. Очевидно, что при оценке плотностей уп ковки сорбционный и калориметрический методы не являются равн значными. Определение теплот растворения позволяет учесть изменен в межмолекулярном взаимодействии, происходящие в результате опр деленного вида обработки полимера, и в данном случае указывает на п нижение плотности упаковки. Сорбционная способность полимера отношению к гидрированному мон меру определяется, однако, не толь рыхлостью полимера, но и конфигур цией молекул полимера. Обедне конфигурационного набора, происх дящее при ориентации, не может сказаться на величине сорбци уменьшая ее в случае разрыхлени полимера, имеющего место при орие тации; вместе с тем обеднение набо не может сказаться на изменении те лот растворения. Полученные данн по теплотам растворения показываю что изменения плотности упаковк наблюдавшиеся в зависимости от изменения скоростей охлаждения пол мера от температуры, превышающей температуру стеклования, замет меньше изменений, имеющих место при ориентации. Отсюда следует, ч влияние скорости охлаждения ориентированного полимера на плотност

Таблица 2

Теплоты растворения различно обработанных полимеров (*кал/г*)

Полимер и растворитель	Образец закаленный	Образец отожженный
Полиметилметакрилат, высокомолек. в дихлорэтапе	7,45	6,97
Полиметилметакрилат, низкомолек.	7,87	7,40
Полистирол	7,1	7,05

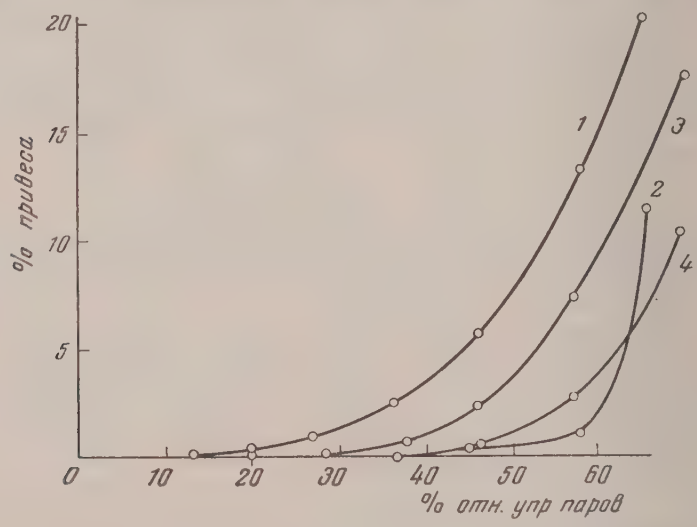


Рис. 1. Изотерма сорбции метилового эфира изомасляной кислоты полиметилметакрилатом: *1* — изотропный образец; *2* — ориентированный; *3* — медленно охлажденный; *4* — быстро охлажденный

его упаковки является безусловно меньшим, чем влияние собственно усло вий деформации. В связи с этим было интересно выяснить, в каких же пре делах возможно изменение плотности упаковки полимеров при различны способах их приготовления. Известно, что молекулярный вес оказывае значительное влияние на плотность молекулярной упаковки [1, 2]. В слу чае малой длины цепей релаксационные процессы протекают быстрее приводя к более плотной упаковке. Исходя из этого, можно было предполо

ить, что влияние закалки более сильно скажется на образце небольшого олекулярного веса, плотность упаковки которого выше, чем у высоко-олекулярного. Полученные нами данные показали различия в плотностях аковок быстро и медленно охлажденного низкомолекулярного полиме-лметакрилата. Однако эти различия имеют порядок величины, сопоста-мый с различиями в случае высокомолекурного полимера. Эти данные редставлены на рис. 2 и в табл. 3 и 4. Опыты были проведены с водяными арами, чтобы исключить влияние конфигурационного набора на сорбцион-ую способность.

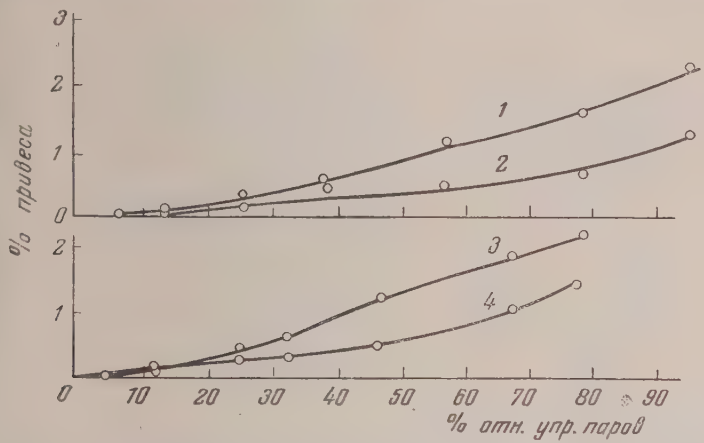


Рис. 2. Изотермы сорбции воды полиметилметакрилатом. Низкомолекулярный образец: *1*—закаленный; *2*—отожженный; высокомолекулярный образец; *3* — закаленный; *4* — отожженный

В табл. 3 приведены данные по сорбции паров воды закаленным и отожженным полиметилметакрилатом различных молекулярных весов; в табл. 4 тношения привесов для закаленного и отожженного образцов при данной пругости паров $X_з/X_м$.

Таблица 3

Сорбция воды полиметилметакрилатом

Ниакомолекулярный			Высокомолекулярный		
Упругость паров H_2O	Привес		Упругость паров H_2O	Привес	
	отожженный	закаленный		отожженный	закаленный
6,3	0	0	6,3	0	0
13,7	0	0,09	12,4	0,178	0,086
26,0	0,096	0,368	24,0	0,264	0,434
39,2	0,480	0,555	31,4	0,356	0,605
57,8	0,480	1,20	46,0	0,625	1,21
78,4	0,665	1,62	68,5	1,16	2,00
95,5	1,34	2,40	79	1,68	1,34

Полученные данные интересно сопоставить с данными по теплотам раствореия закаленных и отожженных простых стекол, приведенными в работе К. С. Евстропьева и М. М. Скорнякова [11].

В случае простых стекол было найдено различие в энергиях структур порядка 300 *кал/моль*. В нашем случае для полиметилметакрилата различие составляет, в расчете на основной моль, 43 *кал/моль* для случая закалки и отжига и 86 *кал/моль* для случая ориентации. Различия для полистирола в случае ориентации составляют около 50 *кал/моль* и, очевидно, совсем

незначительны для случая закалки и отжига. Такое сопоставление позволяет сделать вывод, что эффекты изменения объема полимеров при различных условиях их обработки выражены значительно менее заметно, чем для простых стекол.

Это, с одной стороны, указывает на то, что цепное строение и жесткость полимерной цепи сами по себе предопределяют рыхлое строение полимерных стекол, а, с другой стороны, показывает, что при изменении условий охлаждения или вытяжки процессы релаксации с большими временами не успевают осуществиться, и имеют место только процессы объемной релаксации с малыми временами, протекающие одинаково быстро как в высокомолекулярных, так и в низкомолекулярных полимерных стеклах. Это соответствует картине, наблюдавшейся Ковач [12] при изучении объемной релаксации полистирола; в его работе было показано, что начальная стадия изменения объема полимера после его охлаждения характеризуется энергией активации 13 *ккал/моль*, в то время как последние стадии отвечают энергии активации 290 *ккал/моль*. Отсюда следует очевидность практической невозможности получения полимера, очень резко отличающегося по плотности упаковки от полимера, не подвергавшегося специальной обработке.

Таблица 4

Величина отношения $X_в/X_м$

Упругость пара, %	Полиметилметакрилат	
	низкомолекулярный	высокомолекулярный
25	2,3	1,6
40	2,6	2,0
50	2,7	2,0
60	2,5	1,9
70	2,5	1,8

Следует отметить, что сопоставление наших результатов с результатами по терморелаксации в ориентированных полимерах, полученными нами ранее [8] и в работе З. А. Роговина и З. А. Зазулиной [13], позволяет сделать вывод, что процессы терморелаксации в ориентированных полимерах протекают значительно быстрее процессов объемной релаксации в неориентированных. Это следует из того, что резкое различие скоростей охлаждения почти никак не повлияло на теплоты растворения, т. е. на плотность упаковки исследованных нами неориентированных полимеров, в то время как процессы терморелаксации ориентированных полимеров за время, сопоставимое с временем пребывания полимера при температуре, близкой к температуре стеклования при медленном охлаждении, проходят с значительной скоростью, что сказывается на плотности упаковки, определенной калориметрически. Большая скорость релаксации в ориентированных полимерах объясняется, возможно, наличием упорядоченности, способствующей усилению межмолекулярного взаимодействия за счет теплового движения.

Выводы

1. Исследовано влияние скорости охлаждения в интервале температуры стеклования на сорбционную способность и теплоты растворения полистирола и полиметилметакрилата и показано, что плотность упаковки полимерных стекол несколько понижается при закалке. При этом изменения сорбционной способности более значительны по сравнению с изменениями теплот растворения.

2. На основании полученных данных сделан вывод, что получение структур, очень резко отличающихся по плотностям упаковок, для полимеров весьма затруднено. Это обусловлено быстрым завершением процессов объемной релаксации. Резкое отличие плотностей упаковок можно, очевидно, получить только для полимеров с очень жесткими цепями, подобных кремнекислоте.

3. Показано, что понижение плотности упаковки при закалке, определенное путем калориметрических измерений, заметно меньше пониж

ия плотности упаковки исследованных полимеров при их ориентации. то показывает, что пониженная плотность упаковки ориентированных олимеров не связана с сохранением в ориентированном полимере структуры, отвечающей более высокой температуре, а обусловлена именно роцессами, происходящими при деформации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
22.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. У. Усманов, В. А. Каргин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 169.
2. Т. В Гатовская, В. А. Каргин и А. А. Тагер, Журн. физ. химии, 29, 883, 1955; G. V. Schulz, H. Gerrens, Zs. phys. Chem., 7, 182, 1956; А. А. Тагер, В. А. Каргин, Колл. журн., 14, 367, 1952.
3. В. А. Каргин и Т. В. Гатовская, Журн. физ. химии, 30, 2051, 1956.
4. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952; Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИИЛ, 1952.
5. A. Tobolsky, M. Loughlin, Journ. Polymer Sci., 7, 658, 1951.
6. K. I. Cleerman, H. I. Karam, I. L. Williams, Mod., Plast., 30, 119—136, 196, 1953.
7. L. Nielsen a. R. Buchdalh, Journ. Appl. Phys., 21, 488, 1950.
8. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Журн. физ. химии, 30, 1075, 1956.
9. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 551, 1949.
10. С. М. Скуратов, Колл. журн., 9, 133, 1947.
11. К. С. Евстропьев, М. М. Скорняков, Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия — окись свинца — кремнезем, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 174.
12. A. Covacs, C. R. 235, 1648, 1952, Théses presentées a la faculté des sciences de l'université de Paris pour obtenir le grade de docteur des science physiques, Paris, S. I. D. I., 1955.
13. З. А. Роговин, З. А. Зазулина, Колл. журн, 17, 343 (1955).

ORIENTATION STUDIES ON HIGH POLYMERS. IV

V. A. Kargin* and *Yu. S. Lipatov *(Moscow)*

Summary

The effect of the cooling rate in the vitrification temperature zone on the sorption capacity and heats of solution of polystyrene and polymethyl methacrylate has been investigated and it has been shown that the looseness of polymer glasses increases somewhat by the high cooling rate, the change in the sorption capacity being much greater than that of the heats of dissolution.

It has been inferred on the basis of the results obtained that it is very difficult to obtain polymer structures differing very greatly in the packing density, owing to rapid completion of the volumetric space relaxation. Obviously a sharp difference in the packing density may be obtained only for polymers with very rigid chains such as silicic acid.

The fall in the packing density during the cooling process with high rate as determined by calorimetric measurements is markedly less than that during orientation of the polymers. This shows that the lower packing density of the oriented polymers is not connected with their maintaining a structure corresponding to a higher temperature than on cooling an unoriented polymer but is due to processes taking place during deformation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

МАКСИМУМЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПЕРЕХОД ОТ ГАЗА К ЖИДКОСТИ В НАДКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

М. Г. Каганер

В надкритической области состояний, т. е. при давлениях и темпер турах выше критических, некоторые термодинамические свойства прох дят, как известно, через максимумы. К таким свойствам относятся, в час ности, производные энтальпии по температуре и давлению: изобарн теплоемкость C_p и изотермический дроссель-эффект δ. С вопросом о максим мах в надкритической области тесно связан вопрос о продолжении криво давления насыщенного пара. По обоим вопросам к настоящему времен опубликован ряд работ, в которых имеется немало противоречивых п ложений и неясностей.

Границу или область перехода от газообразного к жидкому состоянию к надкрити ской области непосредственно определить невозможно, так как здесь нельзя наблюда обычное фазовое равновесие с поверхностью раздела фаз. Само понятие газа и жид сти является здесь условным, так как различие между ними обусловлено лишь разли ной плотностью. В учебниках и монографиях границей все же считают обычно крит ческую изотерму. Тизен [1] предложил принять в качестве линии перехода критич скую изохору. Позднее Трауц и Адер [2] пришли к выводу, что критическая изохо может служить продолжением кривой давления насыщенного пара, так как последн линия переходит в первую без излома. Эйкен [3] высказал на основании своих опытн данных для метана предположение, что продолжением кривой давления пара являет линия максимумов изотермического дроссель-эффекта на изобарах. Гавличек и Миск ский [4] показали, что максимумы изобарной теплоемкости водяного пара на изобар укладываются на общую кривую, служащую продолжением кривой давления нас щенного пара. К аналогичным результатам пришли Д. Л. Тимрот с сотр. [5], Т. П. Ан рианова [6], А. Е. Шейндлин [7]. Все эти исследователи считают, что линия, вдоль к торой $(\partial C_p/\partial T)_p = 0$, близка к прямой. Некоторые авторы считают, что эта линия пра тически совпадает с критической изохорой [8].

Планк [9] пытается доказать, что с критической изохорой совпада кривая, вдоль которой $(\partial C_P / \partial p)_T = 0$. Действительно, из уравнени Ван-дер-Ваальса можно найти, что

$$\left(\frac{\partial^2 \tau}{\partial \varphi^2}\right)_\pi = \frac{9(\varphi - 1)}{4\varphi^2},$$

где τ, π и φ — приведенные температура, давление и объем соответственн Учитывая, что $(\partial^2\varphi / \partial\tau^2)_\pi = -(\partial^2\tau / \partial\varphi^2)_\pi (\partial\varphi / \partial\tau)^3_\pi$, находим при $\varphi = 1$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial \pi}\right)_\tau = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \tau^2}\right)_\pi = 0.$$

Ниже этот вывод будет сопоставлен с экспериментальными данными.

Планк предложил в качестве продолжения кривой давления нас щенного пара линию, вдоль которой $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$, т. е. геометрическ место точек перегиба на изотермах. Свое предложение он обосновал те что это единственная кривая, которая не может быть продолжена д бесконечно больших давлений и температур. В. К. Семенченко [1 рассматривает указанную кривую как линию ложных критических точ или фазовых переходов второго рода.

Максимумы теплоемкости и изотермического дро сель-эффекта. В последние годы определены термодинамически

войства ряда газов в надкритической области состояний, что дает озможность надежно установить расположение максимумов. В данной аботе определены совокупности точек, характеризующих следующие аксимумы:

$$\frac{\partial^2 i}{\partial p\,\partial T} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \delta}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0;$$

$$\left(\frac{\partial^2 i}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p = 0;$$

$$\left(\frac{\partial^2 i}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \delta}{\partial p}\right)_T = 0;$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v\,\partial T} = \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0;$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T^2}\right)_v = \left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_v = 0.$$

При построении геометрических мест максимумов нами использованы ак измеренные непосредственно, так и вычисленные из данных по сжимаемости значения соответствующих величин для аргона [11], ксенона [12], азота [13—16], кислорода [17], воздуха [14, 18—20], окиси углерода [21], метана [22—24], этана [25], пропилена [26], двуокиси углерода [27], аммиака [28] и водяного пара [5, 7]. Были использованы также обобщенные данные по изотермическому дроссель-эффекту газов с неполярными молекулами [29]. Полученные результаты представлены в приведенных координатах давление — температура на рис. 1. Большинство точек хорошо укладывается на общие кривые.

Все газы рассматриваемой группы, кроме аммиака и водяного пара, имеют неполярные молекулы. Значения kT_k/ε, $v_k/N\sigma^3$ и $p_k\sigma^3/\varepsilon$ (где ε — минимальное значение потенциальной энергии взаимодействия молекул и σ — расстояние между двумя молекулами, при котором потенциальная энергия равна нулю) почти постоянны для остальных газов, за исключением пропилена и двуокиси углерода. Следовательно, для группы газов с неполярными молекулами получим общие закономерности в координатах приведенных молекулярных параметров $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$ и $T^* = kT/\varepsilon$. Этот факт подтверждает справедливость положения, что причиной существования максимумов термодинамических свойств является взаимодействие молекул, происходящее аналогично в различных газах, подчиняющихся определенной форме потенциальной функции с двумя постоянными.

Как видно из рис. 1, все линии максимумов имеют в критической точке K одну и ту же касательную, общую с кривой давления насыщенного пара. Прямая линия *3* представляет собой критическую изохору, причем опытные точки для аргона, ксенона, азота, воздуха, окиси углерода и метана точно ложатся на одну и ту же прямую вплоть до $\pi = 13$ и $\tau = 3$. Наклон критической изохоры равен наклону кривой давления насыщенного пара в критической точке. Ридель [30] принял последнюю величину α_k в качестве критерия термодинамического подобия веществ и получил хорошие результаты. Причина этого понятна из рассмотрения рис. 1. Решающим фактором термодинамического подобия в газообразном состоянии является скорее наклон критической изохоры, чем величина α_k, численно совпадающая с ним. Для группы газов с неполярными молекулами находим из рис. 1, что $(\partial\pi/\partial\tau)_{\rho=1} = 6{,}0$.

Так как вдоль критической изохоры $(\partial^2 p/\partial T^2)_v = 0$, то она является геометрическим местом максимумов изохорной теплоемкости на изотермах. Это положение было ранее установлено [31, 32] при помощи данных по теплоемкости в ограниченной области температур. Справедливость его подтверждается также опубликованными данными по теплоемкости C_v ряда газов [12, 18, 25, 26].

Согласно Эйкену [3], максимумы всех термодинамических свойств в на критической области располагаются практически на одной общей криво по крайней мере пока максимумы еще сильно выражены. Шейндлин считает, что линии *1*, *2* и *3* на рис. 1 совпадают между собой, сливая в общую кривую аномального перехода. Поэтому он приходит к ошибо ному выводу, что все изохоры, и в том числе критическая, являются кривы линиями с точками перегиба на кривой аномального перехода. Розен доказал, что в действительности линии максимумов не совпадают меж собой. Ошибочность этого утверждения убедительно опровергают так

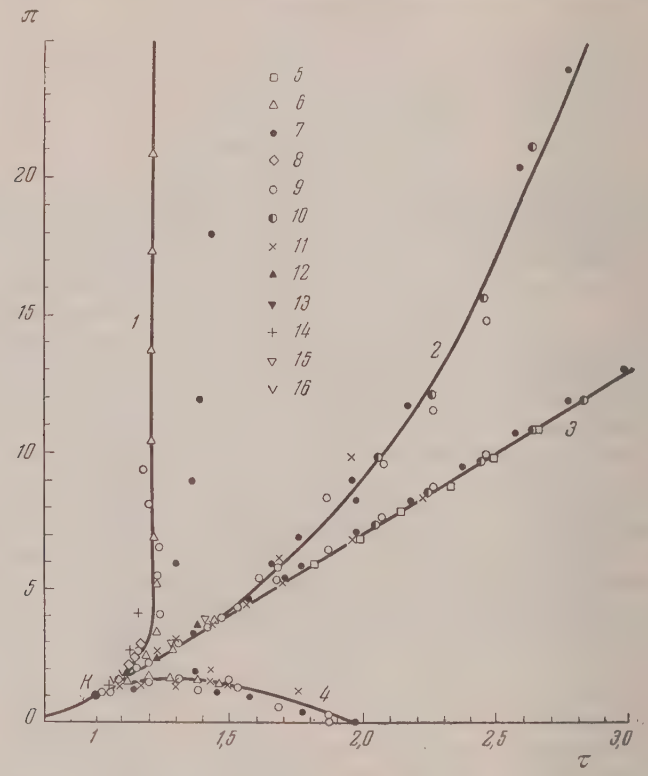


Рис. 1. Линии максимумов теплоемкости и дроссель-эффекта в надкритической области состояний: *1*—$(\partial C_p/\partial T)_p=(\partial c_v/\partial T)_v=0$; *2* — $(\partial C_p / \partial p)_T = (\partial \delta / \partial T)_p = 0$; *3* — $(\partial C_v / \partial v)_T=0$; *4* — $(\partial \delta / \partial p)_T = 0$; *5* — Ar; *6* — Xe; *7* — N_2; *8* — O_2; *9* — воздух; *10* — CO; *11* — CH_4; *12* — C_2H_6; *13* — C_3H_6; *14* — CO_2; *15* — NH_3; *16* — H_2O; *K* — критическая точка

данные, обобщенные на рис. 1. Из рисунка видно, что линии максимум C_p и δ на изобарах значительно отклоняются от критической изохор в область более высоких давлений.

Андрианова [6, 8] экстраполировала до 420 *атм* и 480°C свои опытны данные по теплоемкости этилового спирта, охватывающие область д 250 *атм* и 360°C, приняв, что линия максимумов C_p на изобарах являетс прямой. Это привело, естественно, к ошибочным результатам. В частност линия $(\partial C_p/\partial p)_T= 0$ получилась вогнутой относительно оси температу что противоречит опытным данным для ряда других веществ.

Кривая максимумов изотермического дроссель-эффекта на изотерма располагается в области давлений $\pi < 1{,}7$, достигая давления, равного н лю, при $\tau \approx 2$.

Наибольший интерес представляет линия максимумов C_p на изобарах. Точки максимумов изохорной теплоемкости на изохорах, найденные нами по данным для воздуха и ксенона [12, 18], также укладываются на эту линию. При давлениях $\pi > 5$ кривая переходит в вертикальную прямую, продолжающуюся вплоть до очень больших давлений и представляющую собой изотерму $\tau \approx 1{,}21$. Этот факт, имеющий важное значение, никем до настоящего времени не был отмечен. Отношение указанной температуры к критической может изменяться для различных газов, но во всяком случае следует считать установленным существование предельной температуры, ниже которой теплоемкость при любом давлении возрастает с повышением температуры. Рост теплоемкости при прохождении через максимум происходит за счет количества тепла, подводимого извне для компенсации убыли кинетической энергии, затрачиваемой на разрушение связей и на ее повышение для достижения определенного значения, соответствующего данной температуре [34].

На рис. 2 линии максимумов изображены в координатах $\lg\pi - 1/\tau$. Здесь же нанесена обобщенная кривая *1* давления насыщенного пара веществ с неполярными молекулами. Она экстраполирована пунктиром в надкритическую область по точным уравнениям для аргона и азота. Из рисунка видно, что наиболее естественным продолжением кривой давления пара является линия $(\partial C_p/\partial T)_p = 0$. У обеих кривых в критической точке совпадает не только наклон, но и кривизна.

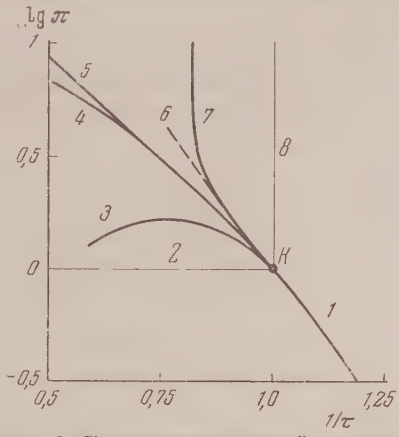


Рис. 2. Продолжения кривой давления насыщенного пара: *1* — кривая давления пара; *2* — критическая изобара; *3* — $(\partial\delta/\partial p)_T = 0$; *4* — $(\partial C_v/\partial v)_T = 0$; *5* — $(\partial C_p/\partial p)_T = 0$; *6* — продолжение кривой *1* (для Ar и N_2); *7* — $(\partial C_p/\partial T)_p = (\partial C_v/\partial T)_v = 0$; *8* — критическая изотерма; *K* — критическая точка

Таким образом, кривую *1K7* (рис. 2) можно считать линией перехода из жидкого состояния в газообразное. Выше критической точки окрестности этой кривой являются областью наиболее интенсивного образования ассоциированных комплексов молекул в процессе непрерывного перехода от газа к жидкости. Переход происходит в основном в области $\rho \geqslant 1$ и $\tau \geqslant 1{,}21$. Последняя температура может быть названа «предельной» или «максимальной» температурой жидкости. Действительно, при более высоких температурах теплоемкость монотонно понижается при повышении температуры вдоль любой изобары. Переход от газа к жидкости при более низких температурах можно осуществить путем изотермического сжатия.

Все вышеизложенное не затрагивает известных положений теории непрерывности газообразного и жидкого состояния и позволяет лишь установить область, в которой осуществляется в основном непрерывный переход от газа к жидкости.

Плотность на линиях максимумов. Представляет интерес установление значений плотности вещества, при которых имеют место максимумы теплоемкости и дроссель-эффекта. На рис. 3 линии максимумов нанесены в приведенных координатах плотность — давление. Здесь различие между рассматриваемыми зависимостями велико даже в непосредственной близости к критической точке.

Линия $(\partial C_p/\partial p)_T = 0$ заметно отклоняется от линии $\rho = 1$. Опытные точки для ряда газов ложатся на прямую, которая может быть выражена уравнением

$$\rho - 1 = 0{,}023\,(\pi - 1). \qquad (2)$$

Следует отметить, что здесь и в дальнейшем количественные соотнош ния даются для группы газов с неполярными молекулами, для котор лишь и имеются в основном требующиеся опытные данные. Однако в зависимости, очевидно, соблюдаются качественно и для других веществ

Плотность вещества в точках максимумов C_p на изобарах быстро возра тает при удалении от критической точки, изменяясь затем медленно от $\rho \approx$ до $\rho \approx 2{,}5$ при увеличении π от 9 до 25. Начальный участок этой кривой сл дует уравнению

$$\rho - 1 = 0{,}18\,(\pi - 1). \qquad (1$$

Вдоль линии $(\partial\delta/\partial p)_T = 0$ плотность быстро падает при небольшом ув личении давления. На рис. 3 нанесен также «прямолинейный диаметр т. е. средняя величина из плотностей сосуществующих жидкости и пар

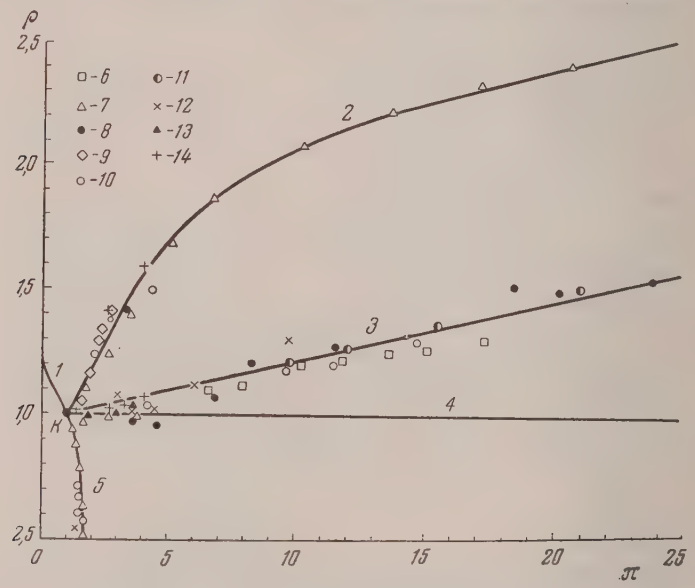


Рис. 3. Плотность на линиях максимумов: *1* — прямолинейный диаметр; *2* — $(\partial C_p / \partial T)_p = (\partial C_v / \partial T)_v = 0$; *3* — $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$; *4* — $(\partial C_v / \partial v)_T = 0$; *5* — $(\partial \delta / \partial p)_T = 0$; *6* — Ar; *7* — Xe; *8* — N_2; *9* — O_2; *10* — воздух; *11* — CO; *12* — CH_4; *13* — C_2H_6; *14* — CO_2; *K* — критическая точка

Интересно отметить, что линия максимумов дроссель-эффекта на изотер мах является естественным продолжением прямолинейного диаметра.

Опытные данные по калорическим свойствам веществ в надкрити ческой области могут быть использованы для определения критически параметров веществ. Это особенно важно для газовых смесей, у которых с одной стороны, определение параметров критической точки представляе большие трудности, а с другой стороны, знание этих параметров необходим часто для вычисления термодинамических свойств при помощи принципа соответственных состояний. Как видно из рис. 3, критический объем который для газовых смесей особенно трудно измерить, легко может быт определен, если известно расположение максимумов C_p или δ хотя бы при двух близких к критическому давлениях. Ранее было установлено [29], что критический объем воздуха равен 85,2 *см³/моль*. Линии максимумов, построенные для воздуха, приходят к критической точке как раз при этом значении объема.

Величина максимумов. Теплоемкость вещества связана с его ермическими параметрами известным соотношением

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{p_k v_k}{T_k}\tau\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_\varphi\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_\pi. \quad (4)$$

ледовательно, если группа газов подчиняется принципу соответственных остояний, то величина $(C_p - C_v)/Rz_k$ (где z_k — критический коэффициент) вляется для этих газов универсальной функцией приведенных параметров. налогичным образом можно показать, что универсальной функцией вляется также δ/v_k.

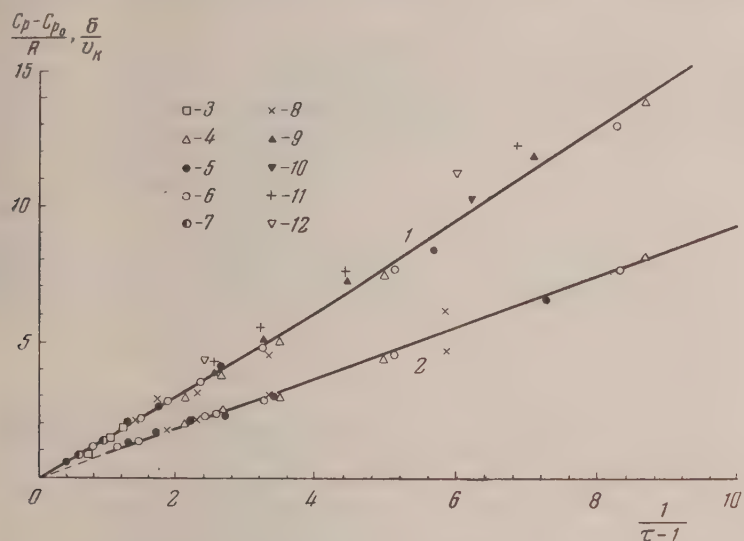


Рис. 4. Величина максимумов на изотермах: 1 — $(C_p - C_{p_0})/R$; 2 — δ/v_k; 3 — Ar; 4 — Xe; 5 — N_2; 6 — воздух; 7 — CO; 8 — CH_4; 9 — C_2H_6; 10 — C_3H_6; 11 — CO_2; 12 — NH_3

Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса, изохорная теплоемкость зависит олько от температуры. Поэтому из уравнения можно вывести следующую ависимость

$$\frac{C_p - C_{p_0}}{C_{p_0} - C_{v_0}} = \frac{C_p - C_{p_0}}{R} = \frac{1}{\dfrac{4\varphi\tau}{\left(3 - \dfrac{1}{\varphi}\right)^2} - 1}. \quad (5)$$

Принимая, что вдоль линии максимумов теплоемкости $\varphi = 1$, находим

$$\frac{C_p - C_{p_0}}{R} = \frac{1}{\tau - 1} = \frac{4}{\pi - 1}. \quad (6)$$

Известно, что для реальных газов изохорная теплоемкость зависит не олько от температуры, но и от плотности. Кроме того, выше было оказано, что φ вдоль обеих линий максимумов уменьшается с увели-ением давления. Тем не менее Д. Л. Тимрот, а затем А. Е. Шейндлин оказали на основании своих опытных данных для водяного пара, что вдоль линии $(\partial C_p/\partial T)_p = 0$ имеет место пропорциональность

$$\frac{1}{C_{p_{\text{макс}}} - C_{p_0}} \sim (p - p_k) \sim (T - T_k). \quad (7)$$

Розен [32] нашел, что эта зависимость вытекает из общего соотношен

$$\frac{1}{C_{p_{\text{макс}}} - C_{p_0}} \sim (\tau - 1) \sim (\pi - 1), \qquad ($$

не связанного с каким-либо уравнением состояния.

Нами произведено сравнение приведенных значений теплоемкос $(C_p - C_{p_0}) / R$ и дроссель-эффекта δ / v_k ряда газов вдоль линий максимум в зависимости от $1/(\tau - 1)$ и $1/(\pi - 1)$. Результаты, представленн на рис. 4 и 5, приводят к следующим выводам. Вдоль линии максим мов C_p на изотермах величина теплоемкости определяется уравнени

$$\frac{C_p - C_{p_0}}{R} = \frac{1{,}50}{\tau - 1}. \qquad ($$

С другой стороны, зависимость приведенной теплоемкости от $1/(\pi -$ не является линейной и универсальной для различных газов. То ж самое можно сказать и отн сительно максимумов изоте мического дроссель-эффек на изотермах. Величина ма симумов связана с температ рой следующим образом:

$$\frac{\delta}{v_k} = \frac{0{,}92}{\tau - 1}. \qquad (10$$

Вдоль линии максимумов т плоемкости на изобарах

$$\frac{C_p - C_{p_0}}{R} = \frac{9{,}05}{\pi - 1} + 1{,}30. \qquad (1$$

В отличие от уравнения (9 здесь приведенная теплоем кость не стремится к нул при $\pi \to \infty$. Причиной этог как раз и является, по-види мому, переход газа в жид кость, происходящий в окрес ностях кривой. Прямая про порциональность, устанавли ваемая соотношениями (7) (8), в действительности н соблюдается. Зависимост приведенной теплоемкости о $1/(\tau - 1)$ на линии $(\partial C_p / \partial T)_p =$ не является линейной и универсальной для различных газов. Вдол линии максимумов дроссель-эффекта на изобарах

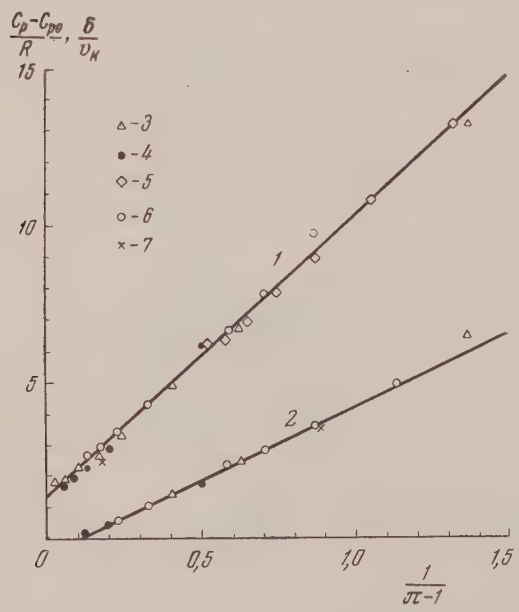


Рис. 5. Величина максимумов на изобарах: *1* — $(C_p - C_{p_0}) / R$; *2* — δ / v_k; *3* — Xe; *4* — N_2; *5* — O_2; *6* — воздух; *7* — CH_4

$$\frac{\delta}{v_k} = \frac{4{,}70}{\pi - 1} - 0{,}55. \qquad (12$$

На этой линии точка инверсии имеет координаты $\tau = 2{,}0$ и $\pi = 9$. Здес инверсионная кривая проходит через точку с максимальным давлением

Следует особо отметить, что соотношения (9) — (11) соблюдаются н только в окрестностях критической точки, но и во всей исследованно области состояний вплоть до самых высоких температур и давлений эти соотношения могут быть использованы для проверки правильност

пытных данных и вычисления калорических свойств в надкритической области.

Адиабатный дроссель-эффект имеет в критической точке конечную величину, но его производные по температуре и давлению становятся бесконечно большими. Поэтому определение значения эффекта в критической точке представляет значительную трудность и может быть произведено лишь косвенным путем. В критической точке

$$\mu_k = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{i_k} = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{i_k}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_k}}. \tag{13}$$

Так как критическая изохора представляет собой прямую линию, то определение μ_k при помощи уравнения (13) дает надежные результаты. В частности, для воздуха из рис. 3 находим

$$\mu_k = \frac{T_k}{p_k} \frac{1}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_{\varphi=1}} = \frac{132{,}4}{38{,}5} \frac{1}{6{,}0} = 0{,}58 \ \textit{град / атм}.$$

Хаузен [19] нашел эту величину равной 0,70 *град / атм* более сложным и менее надежным методом, основанным на графической экстраполяции критической изоэнтальпы.

Выводы

1. Установлено расположение максимумов изобарной и изохорной теплоемкостей и изотермического дроссель-эффекта в надкритической области состояний. Линия максимумов изобарной теплоемкости на изобарах и изохорной теплоемкости на изохорах является естественным продолжением кривой давления насыщенного пара и переходит в изотерму при $\tau \approx 1{,}21$. В окрестностях этой линии происходит переход от газа к жидкости, точнее интенсивное образование ассоциированных комплексов молекул.

2. Найдена зависимость плотности вдоль линий максимумов от давления. Плотность на линии $(\partial C_p/\partial p)_T = 0$ равномерно увеличивается при повышении давления, возрастая до $\rho \approx 1{,}55$ при $\pi = 25$. Линия $(\partial \delta/\partial p)_T = 0$ в координатах плотность — давление является естественным продолжением прямолинейного диаметра плотностей жидкости и газа в области насыщения.

3. Вдоль линий максимумов изобарной теплоемкости и изотермического дроссель-эффекта на изотермах приведенные значения этих величин $(C_p - C_{p0})/R$ и δ/v_k прямо пропорциональны величине $1/(\tau-1)$. Вдоль линий максимумов теплоемкости и дроссель-эффекта на изобарах их приведенные значения линейно зависят от величины $1/(\pi-1)$. Эти зависимости соблюдаются во всей исследованной области состояний вплоть до самых высоких температур и давлений.

Всесоюзный научно-исследовательский институт кислородного машиностроения

Поступила 24.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Thiesen, Zs. Kompr. flüss. Gase, 1, 86, 1897.
2. M. Trautz u. H. Ader, Phys. Zs., 35, 446, 1934.
3. A. Eucken, Phys. Zs., 35, 708, 1934.
4. J. Havlicek u. L. Miškovský, Helv. Phys. Acta, 9, 161, 1936.
5. Д. Л. Тимрот, Н. Б. Варгафтик и С. Л. Ривкин, Изв. ВТИ, № 4, 1948.
6. Т. П. Андрианова, Канд. диссертация, МЭИ, 1954; Журн. техн. физики, 23, 1014, 1953.

7. А. Е. Шейндлин, Теплоэнергетика, № 3, 26, 1954.
8. М. П. Вукалович и И. И. Новиков, Техническая термодинамика, Г энергоиздат, М., 1952, стр. 263.
9. R. Plank, Forschungsarb. Geb. Ingenieurwes., Ausg. A,7, 161, 1936.
10. В. К. Семенченко, ДАН, 99, 1045, 1954.
11. A. Michels, R. J. Lunbeck a. G. J. Wolkers, Physica, 15, 689, 194
12. A. Michels, T. Wassenaar, G. J. Wolkers a. J. Dawson, Ph sica, 22, 17, 1956.
13. A. Michels, R. J. Lunbeck a. G. J. Wolkers, Physica, 17, 801, 195 Appl. Sci. Res., sect. A3, 197, 1952.
14. И. П. Ишкин и М. Г. Каганер, Журн. техн. физики, 26, 199, 1956.
15. J. R. Roebuck a. H. Osterberg, Phys. Rev., 48, 450, 1935.
16. И. М. Гусак, Журн. техн. физики, 7, 796, 1937.
17. F. Schmidt, VDI-Forschungsheft, 339, 1930.
18. A. Michels, T. Wassenaar a. G. J. Wolkers, Appl. Sci. Res., sect. A 121, 1955.
19. H. Hausen, VDI-Forschungsheft, 274, 1926.
20. J. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci., 60, 535, 1925; 64, 287, 1930.
21. A. Michels, R. J. Lunbeck a. G. J. Wolkers, Physica, 18, 128, 1952.
22. A. Eucken u. W. Berger, Zs. techn. Phys., 15, 369, 1934.
23. R. A. Budenholzer, B. H. Sage a. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem 31, 369, 1939.
24. Г. Т. Левченко, Журн. физ. химии, 18, 453, 1944.
25. A. Michels, W. van Straaten a. J. Dawson, Physica, 20, 17, 195
26. A. Michels, T. Wassenaar, P. Louwerse, R. J. Lunbeck G. J. Wolkers, Physica, 19, 287, 1953; Appl. Sci. Res., sect. A4, 34, 1953.
27. A. Michels a. S. de Groot, Appl. Sci. Res., sect. A1, 94, 103, 1948.
28. Я. С. Казарновский и М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. хими 17, 172, 1943.
29. М. Г. Каганер, Журн. физ. химии, 30, 2091, 1956.
30. L. Riedel, Chem. Ing. Technik, 26, 83, 259, 679, 1954.
31. A. Michels, A. Bijl a. C. Michels, Proc. Roy. Soc., ser., A160, 37 1937.
32. H. W. Habgood a. W. G. Schneider, Canad. Journ. Chem., 3, 2, 164, 195
33. А. М. Розен, ДАН, 99, 133, 1954.
34. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947.

MAXIMA OF THERMODYNAMIC PROPERTIES AND THE TRANSITION OF GAS TO LIQUID IN THE SUPRACRITICAL REGION

M. G. Kaganer (Moscow)

Summary

The maxima of isobaric and isochoric heat capacities and of the isothermal throtl effect in the supracritical region have been located. The line of maxima isobaric he capacities on the isobars and maxima isochoric heat capacities on the isochors is natural prolongation of the saturated vapor pressure curve and passes over to the isother at $\tau \approx 1.21$. In the vicinity of this line the transition from gas to liquid or, to be mo exact, the intensive formation of associated molecular complexes takes place. The pressu dependence of the density along the lines of the maxima has been elucidated. The densi on the line $(\partial C_p/\partial p)_T = 0$ increases uniformly with the pressure rising to a value $\rho = 1.55$ a $\pi = 25$. In coordinates of density and pressure the line $(\partial\delta/\partial p)_T$ is a natural prolongati of the "linear diameter" of liquid and gas densities in the saturation region.

Along the lines of maxima isobaric heat capacities and isothermal throttle effects the isotherms the reduced values of these quantities $(C_p - C_p0)/R$ and δ/v_k are directly pr portional to the quantity $1/(\tau - 1)$. Along the lines of maxima heat capacities and throtl effect maxima on the isobars the reduced values are linearly related to the quantit $1/(\pi - 1)$. These relationships hold for the entire region of states investigated up to tl thighest temperatures and pressures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РОЛИ КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ УКСУСНОЙ И МАСЛЯНОЙ КИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА УГОЛЬНОЙ ШИХТЕ

А. Н. Харин и И. Е. Ампилогов

В ряде наших работ изучались динамика и кинетика адсорбции растворенных веществ угольной шихтой [1—5] и рассчитывались кинетические коэффициенты β, входящие в различные уравнения теории адсорбции из потока [6—8] и прежде всего в уравнение кинетики адсорбции

$$\frac{da}{dt} = \beta (c - y), \tag{1}$$

где c — концентрация растворенного вещества между зернами в данном сечении слоя шихты; y — концентрация, равновесная с количеством адсорбированного вещества a ко времени t.

По представлениям О. М. Тодеса и Я. М. Биксона β является эффективным кинетическим коэффициентом, зависящим от кинетического коэффициента внешнего переноса β′ и от кинетического коэффициента внутреннего переноса β″, а в условиях динамической адсорбции еще и от отношения D^*/α'^2, где α' — удельная скорость потока, рассчитанная на свободное сечение слоя шихты, а D^* — так называемый эффективный коэффициент продольного переноса, зависящий от неоднородности упаковки шихты, от конвективного перемешивания, от скорости молекулярной диффузии вдоль слоя шихты [9].

В общем случае по О. М. Тодесу и Я. М. Биксону [7] β определяется следующей зависимостью:

$$\beta = \frac{1}{\frac{1}{\beta'} + \frac{1}{\beta''} + \frac{D^*}{\alpha'^2}}. \tag{2}$$

Из теоретических соображений этих авторов следует, что при адсорбции растворенных веществ на угольной шихте скорость внешнего переноса должна быть примерно такого же порядка, как и внутреннего [8]. В работе [5] по исследованию кинетики и динамики адсорбции йода на углях из водных и спиртовых растворов показано, в каких случаях играет большую роль внешний перенос и в каких — внутренний. Однако исследования продольного переноса в этой работе не производилось, и поэтому оценка роли этого «кинетического фактора» в динамике адсорбции йода не могла быть дана.

До настоящего времени опытной сравнительной оценки роли всех трех кинетических факторов в динамике адсорбции растворенных веществ на угольной шихте не было произведено.

Попытка определения эффективных коэффициентов продольного переноса уксусной и масляной кислот была сделана в работе [10]. Затем в нашей работе [11] был усовершенствован метод эксперимента и при комнатной температуре (17—23°С) точнее (с погрешностью 5—7%) были определены коэффициенты продольного переноса уксусной и масляной кислот при движении водных растворов через стеклянную шихту со средними диаметрами зерен d, равными 0,075; 0,15; 0,25 *см*, при удельных скоростях тока растворов α'—0,05; 0,10 и 0,15 *см/сек*, рассчитанных на среднее свободное сечение ϰ слоя шихты.

Зависимость D^* от скорости потока α' и от среднего диаметра зерен шихты d как для уксусной, так и для масляной кислоты удовлетворительно передается эмпирическим уравнением (3), о чем можно судить по результатам, приведенным в работе [11]:

$$D^* = (0{,}079 + 1{,}4d)\,\alpha' + 0{,}006d - 0{,}0029. \tag{3}$$

После исследования продольного переноса открылась возможность дать сравн тельную оценку роли всех трех важнейших кинетических факторов в адсорбции уксу ной и масляной кислот из потока водных растворов на основе уравнения (2) и с уч том наших более ранних исследований кинетики и динамики адсорбции этих кисл на угольной шихте [1,2,4,10], что и является целью настоящей работы.

Прежде всего мы располагали результатами определений эффективных кинетиче ких коэффициентов β этих кислот из работ по динамике адсорбции [1,2], а также и бол поздними определениями усредненных эффективных β из кинетических опытов с тонк ми слоями угля [4, 10], рассчитанных по точкам половины равновесного насыщени при концентрации подаваемого раствора c_0 ($a = a_0/2$).

Эти последние определения сделаны на двух сортах углей: березовом (№ 7), с гр виметрическим удельным весом, равным 0,19 *г/см*³, и антрацитовом, с гравиметрически удельным весом 0,43 *г/см*³ (№ 9). Концентрации кислот в этих опытах были такие ж как и в опытах по изучению продольного переноса (7 и 10 *ммоль/л*). Методы работы характеристики углей описаны в статьях [1,2,4] и в диссертации [10].

Вычисления β из динамических опытов делались на основе теории А. А. Жух вицкого, А. Н. Тихонова и Я. Л. Забежинского [6] методом наложения серии бил гарифмических кривых (θ, L) на соответствующие безразмерные кривые (t, x) [см. 1, 10].

Вычисления β из кинетических опытов делались по уравнениям, получающимс после интегрирования уравнения (1). Для этого надо было знать зависимости адсорбци от равновесной концентрации в статических условиях. Эти зависимости нами был найдены в форме уравнений Лэнгмюра: $a = zy/(y_1 + y)$ (см. [4] и [10]). Констант z и y_1 для всех случаев адсорбции уксусной и масляной кислот на углях № 7 и № были вычислены по опытным данным методом наименьших квадратов.

Если в уравнение (1) подставить константное значение $c = c_0$, чт допустимо при работе с очень тонкими слоями зерен угля, и значение выразить через a из уравнения изотермы в виде: $y = ay_1/(z-a)$, т из уравнения (1) получается уравнение (4)

$$\frac{(z-a)\,da}{c_0 z - c_0 a - a y_1} = \beta dt. \qquad (4)$$

Интегрирование уравнения (4) в пределах от 0 до a и от 0 до t дает урав нение:

$$\frac{a}{c_0 + y_1} + \frac{y_1 z}{(c_0 + y_1)^2} \ln \frac{c_0 z}{c_0 z - a(c_0 + y_1)} = \beta t, \qquad (5)$$

по которому вычислялись эффективные кинетические коэффициенты пр разных скоростях тока раствора на зернах углей: березового и антрацито вого из опытных кинетических кривых по точкам половинного насыщени $a = 0{,}5\, a_0$* (см. [4 и 10]). Эти результаты приведены в табл. 1 наряду с ки нетическими коэффициентами, найденными в динамических условиях соответствующих кинетическим опытам.

Как видно из табл. 1, между усредненными кинетическими коэффициен тами, найденными при соответствующих условиях из динамических и и кинетических опытов, нет существенного различия.

Поэтому мы воспользовались для дальнейших расчетов значениями β, найденными из опытов обоего рода.

Для того чтобы подойти к оценке внешнедиффузионных коэффициен тов β′, которых мы не могли определить непосредственно из каких-либо специальных опытов, мы воспользовались уравнением (2).

Из этого уравнения для обратного значения β′ получается:

$$\frac{1}{\beta'} = \frac{1}{\beta} - \left(\frac{1}{\beta''} + \frac{D^*}{\alpha'^2}\right). \qquad (2a)$$

---

* По опытам с уксусной кислотой, для которой начальная область изотерм ближе к линейной, чем для масляной кислоты, вычисления β можно делать и по более про стому уравнению (для линейной изотермы): $\Gamma \ln \frac{a_0}{a_0 - a} = \beta t$, где $\Gamma = \frac{a_0}{c_0}$ — коэффици ент адсорбции.

Таблица 1

Эффективные кинетические коэффициенты β

Уголь	Диаметр зерен d, *см*	Скорость потока α, *см/сек*	По кинетическим опытам И. Е. Ампилогова [4, 10]: Для CH_3COOH при c_0 = 7 *ммоль/л*		Для C_3H_7COOH при c_0 = 10 *ммоль/л*		По динамическим опытам: Для CH_3COOH при c_0 = 30 *ммоль/л*		Для C_3H_7COOH при c_0 = 10 *ммоль/л*	
			мин⁻¹	сек⁻¹	мин⁻¹	сек⁻¹	мин⁻¹	сек⁻¹	мин⁻¹	сек⁻¹
Березовый	0,175	0,0167*	0,33	0,0055	0,28	0,0047				
		0,0500	0,53	0,0088	0,40	0,0067				
		0,1333	0,70	0,0113						
	0,25	0,0167	0,20	0,0033	0,17	0,0028	0,20**	0,0033	0,17**	0,0028
		0,0500	0,31	0,0052	0,23	0,0038	0,33**	0,0055	0,28**	0,0047
		0,1333	0,43	0,0071	0,31	0,0052				
		0,3333	0,63	0,0105	0,37	0,0062				
	0,325	0,0167	0,14	0,0023	0,10	0,0017	0,15**	0,0025	0,12**	0,0020
		0,0500	0,22	0,0037	0,16	0,0027				
		0,1333	0,28	0,0047						
Антрацитовый	0,15	0,0167	0,41	0,0068	0,33	0,0055				
		0,0500	0,59	0,0099	0,48	0,0080				
		0,1333	0,62	0,0103	0,64	0,0107	0,46***	0,0077	0,65***	0,0108
		0,3333	0,69	0,0115	0,81	0,0135				
	0,25	0,0167	0,13	0,0022	0,11	0,0019				
		0,0500	0,19	0,0032	0,14	0,0024				
		0,1333	0,19	0,0032						
		0,3333	0,19	0,0032						

* Эти удельные скорости, рассчитанные на полное сечение слоя шихты, отвечают 1, 3, 8 и 20 *см/мин*.

** По опытам П. Н. Протасова [1, 2].

*** По опытам И. Е. Ампилогова [10].

Поскольку значаниями β и D^*/α'^2 мы уже располагали, нам оставалось для расчета β′ найти β″. Для оценки коэффициентов внутреннего переноса β″ мы воспользовались нашими опытами по изучению кинетики адсорбции кислот при тех же концентрациях (7 и 10 *ммоль/л*), произведенных при быстром перемещении зерен угля в больших объемах растворов (10 *л*). Такие опыты с уксусной кислотой описаны в статье [4], а с масляной — в диссертации И. Е. Ампилогова [10]. В таких условиях обеспечивалась очень быстрая подача вещества к зернам угля при практически неизменной концентрации раствора на протяжении всего времени опыта. В этих опытах лимитирующую роль в скорости адсорбции играет главным образом внутренняя диффузия. Поэтому по результатам их можно было вычислить средние коэффициенты внутренней диффузии уксусной и масляной кислот в зернах углей разных фракций.

Вычисления делались на основе приближенного уравнения (6):

$$\frac{a}{a_0} = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi^2 Dt}{d^2}\right). \qquad (6)$$

Так как уравнение (6) выведено для случая линейной изотермы, то именно поэтому концентрации уксусной и масляной кислот в наших опытах были взяты по возможности малыми, т. е. из такой области изотерм, которые с меньшей ошибкой можно считать прямолинейными. По значениям Г и D из уравнения (7) были вычислены кинетические коэффициенты внутреннего переноса β″

$$\beta'' = \frac{4\pi^2 D\Gamma}{d^2}. \qquad (7)$$

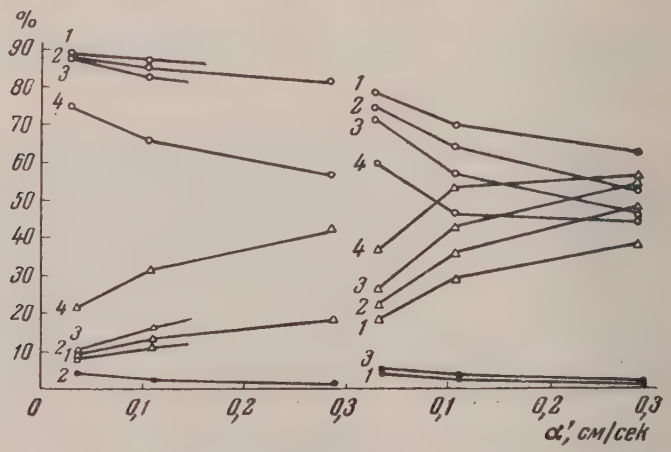
Таблица

Кислота	Сорт угля	c_0, ммоль/см³	a_0, ммоль/г	$\Gamma = \frac{\Delta a_0}{c_0}$*	$D \cdot 10^6$, см²/сек	$\Gamma D \cdot 10^5$ см²/сек	β″, сек⁻¹			
							d=0,15	d=0,175	d=0,25	d=0,3 см
Уксусная	Березовый									
	№ 7	0,007	0,60	16,3	1,43	2,33	—	0,0305	0,0150	0,00
	№ 1	0,030	0,96	5,6	1,43	0,80	—	—	0,0050	0,00
	Антрацитов.									
	№ 9	0,007	0,35	21,5	0,49	1,05	0,0187	—	0,0067	—
	№ 9	0,030	0,72	10,3	0,49	0,505	0,0094	—	—	—
Масляная	Березовый									
	№ 7	0,010	1,48	28,1	1,58	4,44	—	0,0580	0,0284	0,01
	№ 5	0,010	1,61	28,1	1,58	4,44	—	—	0,0284	0,01
	Антрацитов.									
	№ 9	0,010	1,10	47,3	0,30	1,42	0,0253	—	0,0091	—

* Δ — это гравиметрический удельный вес угля. Для березового угля № Δ = 0,19 г/см³ [4], № 1 Δ = 0,175 г/см³ [1] и для № 5 Δ = 0,175 г/см³ [2]. Для антр цитового № 9 Δ = 0,43 г/см³ [4].

В табл. 2 приведены значения Γ, D, ΓD и β″.

Из этой таблицы видно, что коэффициенты диффузии D для уксусно и масляной кислот в березовом угле больше, чем в более плотном антра цитовом, и несмотря на то что коэффициенты адсорбции, наоборот, дл антрацитового больше, чем для березового, произведение ΓD и кинети ческий коэффициент внутренней диффузии β″ для антрацитового угл меньше, чем для березового. Кроме того, видно, что ΓD и β″ для масляно



Относительная роль кинетических факторов в динамике адсорбции масляной (слева) и уксусной кислот для фракции угля № 7: *1* — $d = 0{,}175$ *см*; *2* — $d = 0{,}25$ *см*; *3* — $d = 0{,}325$ *см*; № 9 : *4* — $d = 0{,}15$ *см*. ● — значения D^*/α'^2; △ — значения $1/\beta''$; ○ — значения $1/\beta'$ в процентах от $1/\beta$

кислоты в каждом сорте угля больше, чем соответствующие значени этих величин для уксусной кислоты. Это отличие обусловлено бо́льшим значениями Γ для масляной кислоты, т. е. большей ее адсорбируемостью

Затем делались вычисления D^* по уравнению (3) при условиях, в ка ких делались динамические и кинетические опыты, вычислялись D^*/α и обратные значения эффективных кинетических коэффициентов (1/β) также обратные значения кинетических коэффициентов внутренней диф фузии (1/β″). После этого по уравнению (2а) вычислялись 1/β′ и затем β

се результаты этих вычислений приведены в табл. 3 и 4. В последних олбцах этих таблиц сделаны сравнения значений D^*/α'^2, $1/\beta''$ и $1/\beta'$ в проентах к их сумме (т. е. к величине $1/\beta$). Для наглядности по числам послеедних столбцов на рисунке приведены кривые зависимости этих относиельных характеристик внешнего, внутреннего и продольного переноса т удельных скоростей потока для зерен разных диаметров двух углей.

Обсуждение результатов

Из того факта, что усредненные эффективные коэффициенты β масляной ислоты, найденные из кинетических и динамических опытов, оказались лизкими или совпадающими при одинаковых скоростях потока, одинаовых концентрациях подаваемых растворов на одинаковых углях авного зернения, вытекало, что роль продольного переноса, как «кинетичекого» фактора, при адсорбции из потока угольной шихтой невелика. то полностью подтвердилось при сравнении роли всех трех кинетических акторов (табл. 3 и 4).

Таблица 3

Роль различных кинетических факторов в динамике адсорбции масляной кислоты на угольной шихте

Уголь и зернение l, см	Скорость тока $\alpha' = \frac{\alpha}{\varkappa}$, $\frac{см}{сек}$	D^*, $\frac{см^2}{сек}$	$\frac{D^*}{\alpha'^2}$, сек.	β'', $\frac{1}{сек.}$	$\frac{1}{\beta}$, сек.	β, $\frac{1}{сек.}$	$\frac{1}{\beta'}$, сек.	β', $\frac{1}{сек.}$	$\frac{1}{\beta'}$, сек.	$\frac{D^*}{\alpha'^2}$, сек.	$\frac{1}{\beta''}$, %	$\frac{1}{\beta'}$, %
№ 7												
,175	0,036*	0,010	7,6	0,058	17,2	0,0047**	213	0,0053	188,2	3,6	8,1	88,3
	0,109	0,034	2,8	0,058	17,2	0,0067	150	0,0078	130	1,9	11,4	86,7
,25	0,036	0,014	11,0	0,0284	35,2	0,0028	357	0,0032	310,8	3,1	9,9	87,0
	0,109	0,045	3,8	0,0284	35,2	0,0038	263	0,0045	224	1,4	13,4	85,2
	0,290	0,123	1,5	0,0284	35,2	0,0052	192	0,0064	155,3	0,8	18,3	80,9
,325	0,036	0,019	14,5	0,0166	60,0	0,0017	589	0,0019	514,5	2,4	10,2	87,4
№ 9	0,109	0,058	4,9	0,0166	60,0	0,0027	370	0,0033	305,1	1,3	16,2	82,5
,15	0,036	0,0084	6,4	0,0253	39,5	0,0055	182	0,0074	136,1	3,5	21,7	74,8
	0,109	0,030	2,5	0,0253	39,5	0,0080	125	0,0121	83,0	2,0	31,6	66,4
	0,290	0,082	1,0	0,0253	39,5	0,0107	94	0,0187	53,5	1,1	42,0	56,9
,25	0,036	0,014	11,0	0,0091	110	0,0019	527	0,0025	406	2,1	21,0	76,9
№ 5	0,109	0,045	3,8	0,0091	110	0,0024	415	0,0033	301,2	0,9	26,6	72,5
,25	0,036	0,014	11,0	0,0284	35,2	0,0028***	357	0,0032	310,8	3,1	9,9	87,0
	0,109	0,045	3,8	0,0284	35,2	0,0047	213	0,0057	174	1,8	16,5	81,7
,325	0,036	0,019	14,5	0,0166	60,0	0,0020	500	0,0023	425,5	2,9	12,6	85,1
№ 9												
,015	0,290	0,082	1,0	0,0253	39,5	0,0108	93	0,0190	52,5	1,1	42,4	56,4

* $\varkappa$—средняя доля свободного сечения слоя шихты равна 0,46. Эти скорости α' отвечают скоростям α, равным 0,0167; 0,0500 и 0,1333 *см/сек* или 1,3 и 8 *см/мин*.

** Ниже стоящие β найдены из кинетических опытов при концентрации масляной кислоты, 10 *ммоль/л*.

*** Ниже стоящие β найдены из динамических опытов при концентрации кислоты, равной 10 *ммоль/л*.

Величины D^*/α'^2, характеризующие продольный перенос, во всех случаях меньше пяти процентов суммы всех трех величин: D^*/α'^2, $1/\beta''$ и $1/\beta'$, равной $1/\beta$ (см. числа последних трех столбцов табл. 3 и 4).

Относительная роль внешнего и внутреннего переноса гораздо больше, чем продольного. При адсорбции уксусной кислоты роль внутреннего переноса больше, чем при адсорбции масляной — в соотвественных условиях. Это находится в связи с тем, что масляная кислота в равновесных условиях адсорбируется в большем количестве, чем уксусная, и ΓD (а значит, и β'') для нее больше, чем для уксусной. Интересно, что кинетические коэффициенты внешней передачи β' для уксусной кислоты все имеют

значения, большие чем для масляной кислоты, при одинаковых условия Это, очевидно, обусловлено бо́льшим молекулярным весом маслян кислоты и более замедленной диффузией в воде по сравнению с уксу ной кислотой.

При адсорбции масляной кислоты из растворов постоянной концентр ции (10 *ммоль/л*) на обоих углях во всех изученных областях значен α' и d главную роль играет внешняя передача ($1/\beta' \gg 1/\beta''$), и только пр скорости $\alpha = 8$ *см/мин* ($\alpha' = 0{,}290$ *см/сек*) на плотном угле № 9 ро внутреннего переноса становится соизмеримой с ролью внешней переда ($1/\beta' : 1/\beta'' = 56{,}4 : 42{,}4$). Очевидно, только в конечном этапе насыщен зерен угля масляной кислотой, благодаря постепенному замедлени внутреннего переноса, лимитирующая роль в основном переход к нему ($1/\beta''$ становится больше $1/\beta'$).

При адсорбции уксусной клслоты на березовом угле из растворов малой концентрацией (7 *ммоль/л*) главная роль принадлежит также внеш ней передаче, но уже при скорости $\alpha = 3$ *см/мин* на зернах с $d = 0{,}325$ *с* и при скорости $\alpha = 8$ *см/мин* на зернах с $d = 0{,}25$ *см* роль внутренне переноса становится соизмеримой со значением внешнего переноса, и пр дальнейшем увеличении скорости тока (или диаметра зерен угля) ро внутренней передачи становится доминирующей. При большой концентр ции уксусной кислоты (30 *ммоль/л*) скорость адсорбции всегда завис главным образом от внутреннего переноса (см. нижнюю часть табл. 4

На более плотном, антрацитовом, угле № 9 внутренняя диффузия иде медленнее, чем на березовом (β'' меньше), и поэтому лимитирующая ро

Таблица 4

Роль различных кинетических факторов в динамике адсорбции уксусной кислот на угольной шихте

Уголь и зернение d, *см*	Скорость тока $\alpha' = \frac{\alpha\ см}{ж, сек}$	D^* сек.	$\frac{D^*}{\alpha'^2}$, сек.	β'', $\frac{1}{сек.}$	$\frac{1}{\beta''}$, сек.	β, $\frac{1}{сек.}$	$\frac{1}{\beta}$, сек.	β', $\frac{1}{сек.}$	$\frac{1}{\beta'}$, сек.	$\frac{D^*}{\alpha'^2}$,	$\frac{1}{\beta''}$, %	$\frac{1}{\beta'}$
№ 7												
0,175	0,036	0,010	7,6	0,0305	32,7	0,0055*	182	0,0071	141,7	4,2	18,0	77
	0,109	0,034	2,8	0,0305	32,7	0,0088	144	0,0128	78,5	2,5	28,6	68
	0,290	0,092	1,1	0,0305	32,7	0,0113	88	0,0184	54,2	1,2	37,2	61
0,25	0,036	0,014	11,0	0,0150	67	0,0033	303	0,0045	225	3,6	22,2	74
	0,109	0,045	3,8	0,0150	67	0,0052	192	0,0083	121,2	2,0	34,9	63
	0,290	0,123	1,5	0,0150	67	0,0071	142	0,0136	73,5	1,1	47,2	51
0,325	0,036	0,019	14,5	0,0087	114	0,0023	435	0,0032	306,5	3,3	26,2	70
	0,109	0,058	4,9	0,0087	114	0,0037	270	0,0066	151,1	1,8	42,2	56
	0,290	0,154	1,8	0,0087	114	0,0047	213	0,0103	97,2	0,8	53,6	45
№ 9												
0,15	0,036	0,0084	6,4	0,0187	53,4	0,0068	147	0,0114	87,2	4,3	36,4	59
	0,109	0,030	2,5	0,0187	53,4	0,0098	102	0,0217	46,1	2,5	52,3	45
	0,290	0,082	1,0	0,0187	53,4	0,0103	97	0,0235	42,6	1,0	55,0	44
0,25	0,036	0,014	11,0	0,0067	150	0,0022	454	0,0034	293	2,4	32,0	64
	0,109	0,045	3,8	0,0067	150	0,0033	302	0,0067	148,2	1,3	49,6	49
	0,290	0,123	1,5	0,0067	150	0,0033	302	0,0067	150,5	0,5	49,7	49
№ 1												
0,25	0,036	0,014	11,0	0,0050	200	0,0033**	303	0,0109	92	3,6	66,1	30
	0,109	0,045	3,8	0,0050	200	0,0055	182		0	2,0	98,0	
0,325	0,036	0,019	14,5	0,0030	333	0,0025	400	0,0194	52,5	3,6	83,3	13
№ 9												
0,15	0,290	0,082	1,0	0,0094	106	0,0077	130	0,0435	23	0,8	81,5	17

* Ниже стоящие β найдены из кинетических опытов при концентрации уксусно кислоты, равной 7 *ммоль/л*.

** Ниже стоящие β найдены из динамических опытов при концентрации уксу ной кислоты, равной 30 *ммоль/л*, β'' в этой нижней части таблицы вычислялось с со ответствующим значением Г (см. табл. 2).

е на антрацитовом угле относительно больше, чем при адсорбции кислот а березовом угле при сравнимых условиях.

При адсорбции уксусной кислоты на этом угле № 9 значение внутреннего переноса (при $c_0 = 7$ *ммоль/л*) становится больше внешнего уже при корости $\alpha = 3$ *см/мин* и диаметре зерен 0,15 *см*.

В заключение отметим некоторые общие соображения, вытекающие з рассмотрения табл. 3 и 4, которые представляют известный интерес ля практики.

Относительная роль продольного переноса, как кинетического фактора, динамике адсорбции растворенных веществ на зерненой шихте может казаться значительной только при малых скоростях потока при условии ыстро протекающих внутреннего и внешнего переноса вещества. Можно жидать, например, что при хроматографии из невязких растворов хорошо дсорбирующихся веществ на зерненой шихте относительная роль продольного переноса будет заметной. Однако при работе заводских адсорберов, протекающей при удельных скоростях α порядка 2—5 *см/мин*, а шихте с зернами диаметром 0,1—0,3 *см* едва ли может возникнуть необходимость учитывать продольный перенос.

Второе соображение касается влияния скорости потока на потерю защитного действия адсорбера. В тех случаях, когда большую роль играет внешняя передача, увеличение скорости потока раствора сопровождается некоторым увеличением скорости адсорбции, чем в известной мере компенсируется уменьшение доли неиспользованной адсорбционной емкости адсорбера, всегда вызываемое самим увеличением скорости потока. Как видно из табл. 3 и 4, при работе на плотных углях, при медленно протекающем процессе внутренней диффузии увеличение скорости потока почти перестает сопровождаться увеличением эффективного β, т. е. скорости адсорбции (при $\alpha' > 0{,}1$ *см/сек*). В этом случае увеличение скорости потока будет приводить к особенно сильному увеличению потери защитного действия адсорбера, т. е. к очень невыгодным условиям использования емкости шихты. С этими соображениями необходимо считаться при подыскании режимов работы адсорберов, при которых достигалось бы оптимальное использование адсорбционной емкости их в условиях, удовлетворяющих заводским требованиям.

Выводы

1. В работе произведена оценка относительной роли внутреннего, внешнего и продольного переноса при динамической адсорбции уксусной и масляной кислот из водных растворов на двух сортах угля разного зернения при различных скоростях потока.

2. Доказано, что роль продольного переноса, по сравнению с ролью внешнего и внутреннего переноса, очень мала.

3. Доказано, что при удельных скоростях потока от 0,036 до 0,29 *см/сек*, рассчитанных на свободное сечение, в кинетике адсорбции масляной кислоты доминирующую роль играет внешний перенос. При адсорбции масляной кислоты на более плотном антрацитовом угле роль внешнего переноса несколько меньше, чем при адсорбции на березовом, но все же она остается доминирующей.

4. При адсорбции уксусной кислоты при малых концентрациях на зернах углей малого диаметра и при небольших скоростях потока лимитирующая роль в основном также принадлежит внешнему переносу, но с ростом скорости потока, диаметра зерен угля и концентрации подаваемого раствора она переходит к внутреннему переносу. При адсорбции уксусной кислоты на антрацитовом угле роль внутреннего переноса относительно больше, чем при адсорбции на березовом, как и при адсорбции масляной кислоты.

Таганрогский радиотехнический институт
Краснодарский педагогический институт

Поступила
26.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Харин и П. Н. Протасов, Журн. физ. химии, **22**, 1219, 1948
2. П. Н. Протасов, А. Н. Харин, Л. М. Войтко, Т. Г. Боголюбов и Л. Г. Свинцова, Журн. физ. химии, **24**, 182, 1950.
3. А. Н. Харин и Л. М. Войтко, Журн. физ. химии, **22**, 1191, 1237, 19
4. И. Е. Ампилогов и А. Н. Харин, Журн. физ. химии, **25**, 1479, 19
5. А. Н. Харин и Л. Г. Свинцова, Журн. физ. химии, **30**, 1776, 1956
6. А. А. Жуховицкий, А. Н. Тихонов и Я. Л. Забежински Журн. физ. химии, **19**, 253, 1945; **20**, 1113, 1946; **23**, 192, 1949.
7. О. М. Тодес и Я. М. Биксон, ДАН, **75**, 727, 1950.
8. Я. М. Биксон, О роли диффузионно-кинетических факторов в динамике сорбции. Диссертация, Институт физической химии АН СССР, 1950.
9. Л. В. Радушкевич ДАН, **57**, 471, 1947.
10. И. Е. Ампилогов, Исследование кинетики сорбции уксусной и маслян кислот активными углями из тока водных растворов, Диссертация, Инсти физической химии АН СССР, 1951.
11. И. Е. Ампилогов, А. Н. Харин и И. С. Курочкина, Журн. ф химии, **32**, 141, 1958.

A COMPARATIVE EVALUATION OF THE PART PLAYED BY KINETIC FACTOR IN THE DYNAMICS OF ADSORPTION OF ACETIC AND BUTYRIC ACIDS ON A CHARCOAL BED FROM THEIR AQUEOUS SOLUTIONS

A. N. Kharin **and** ***I. E. Ampilogov*** *(Taganrog)*

Summary

In this study an evaluation has been made of the relative parts played by intern external and longitudinal transfer during the dynamic sorption from aqueous solution acetic and butyric acid at different flow rates on two kinds of charcoal of different granu size. Longitudinal transfer has been shown to play a very minor part as compared to t of the internal and external types. At specific flow rates of 0.036 to 0.29 cm/sec. on a f cross section basis, external transfer predominates in the adsorption kinetics of buty acid. On adsorption on a denser, anthracite charcoal the external transfer is somewhat l important although it still remains the major process. In acetic acid adsorption exter transfer is the limiting factor at low concentrations on small diameter charcoal granu and small flow rates, but it passes over to internal transfer with growth in flow rat granular diameter and concentration of the inflowing solution. In the adsorption acetic acid on anthracite as in the case of butyric acid the part played by internal transl is relatively more important than for birchwood charcarbon.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОДОРОЖИВАНИЯ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА*

I. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОДОРОЖИВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

И. Ф. Тупицын и И. П. Твердовский

Как известно, в процессе формирования скелетного никелевого катализатора часть водорода, образующегося при выщелачивании алюминия из никель-алюминиевого сплава, сорбируется скелетной структурой. Для определения количества сорбированного водорода применяются следующие методы извлечения газа:

Вакуумное обезгаживание образцов катализатора при нагревании до 100—250° С [1].

Метод Мозинго [2]: водород вытесняется из катализатора, суспендированного в высококипящей инертной жидкости (дибутилфталате) пропусканием струи углекислого газа при 220° С.

Химическое обезводороживание [3]: водород извлекается путем обработки скелетного никелевого катализатора легко гидрируемыми соединениями в атмосфере азота.

Литературные данные о содержании водорода в скелетном никелевом катализаторе, полученные перечисленными выше способами, сведены в таблицу.

Данные о количестве H_2, сорбированного скелетным никелевым катализатором

Температура выщелачивания сплава NiAl, °С	Длительность выщелачивания, часы	q_{H_2}, *мл/г*	Метод обезводороживания	Авторы
50	8	117	Мозинго	[2]
80	8	40—42,5	»	[2]
80	8	30	»	[4]
100	—	140	Вакуумный	[1]
50	1	92—157	»	[5]
100	2	94—96	Химический	[3]
100	2	179	»	[6]
100	2	207	»	[7]
100	2	239	»	[8]
100	2	130	»	[9]

При рассмотрении данных таблицы обращает на себя внимание тот факт, что даже при близких условиях приготовления образцов катализатора значения q_{H_2} (q_{H_2} — объем водорода, приходящийся на грамм катализатора) плохо согласуются между собой.

Пытаясь выяснить причины этих расхождений, мы предприняли исследование процессов, которые могут происходить на поверхности обезводороженного катализатора в присутствии посторонних веществ и протекание которых могло бы привести к появлению дополнительных количеств водорода (или, напротив, к прекращению выделения водорода).

* Доклад на совещании по применению метода меченых атомов в химической промышленности 1—3 марта 1955 г.

Потенциометрические кривые химическо обезводороживания и кривые заряжения ск летного никелевого катализатора. Известно, ч свежеприготовленный скелетный никелевый катализатор ведет себя в п лочном растворе, как обратимый водородный электрод [10]. Извлечен водорода при обработке скелетного никеля легко гидрируемыми орга ческими соединениями вызывает значительное смещение его потенциа в анодную сторону [8]. Сам по себе факт смещения потенциала ничего может дать для понимания того, какие именно причины его обусловил Однако необходимо иметь в виду следующее. В отсутствие каких бы ни было усложняющих факторов, связанных с наличием в растворе орг нических веществ, физико-химические процессы, обусловливающие изм нение потенциала при химическом обезводороживании в водной щелочн среде, могут быть близки или идентичны процесссам, вызывающим измен ние потенциала при обезводороживании путем поляризации катализато малым анодным током. Действительно, если удалить часть сорбированно водорода, проводя гидрирование в атмосфере инертного газа, а затем с мыть поверхность катализатора от следов органических веществ, то коне ное состояние поверхности ничем не отличается от состояния поверхност частично обезводороженной электрическим током. При возрастающих ано ных потенциалах по мере обезводороживания поверхности, кроме десор ции водорода, могут происходить процессы растворения никеля, пасс вации поверхности и др. Таким образом сравнение потенциометрическо кривой химического обезводороживания с кривой заряжения скелетно никеля (т. е. кривой зависимости потенциала от количества пропущенно электричества) дает принципиальную возможность подойти к выяснени характера процессов, протекающих на катализаторе при извлечении н него водорода легко гидрируемыми соединениями в среде водной щелоч

Экспериментальная часть

Скелетный никелевый катализатор готовился выщелачиванием алюминия из 50% ного Ni-Al сплава 20%-ным раствором едкого натра в течение 2 час. при 105—108°.

Для снятия кривой заряжения испытуемый образец скелетного никеля помещался густую платиновую сетку, скрепленную с платиновой проволокой электрода A (рис. 1

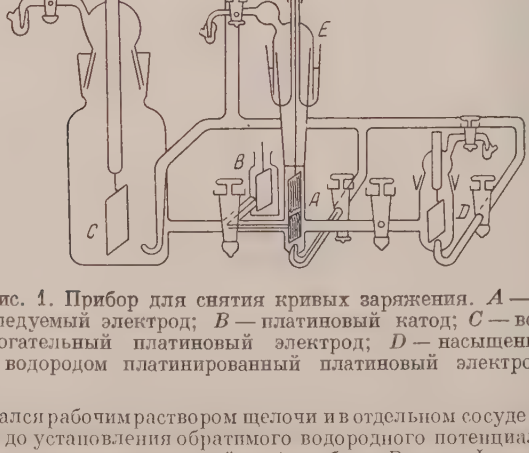


Рис. 1. Прибор для снятия кривых заряжения. A — исследуемый электрод; B — платиновый катод; C — вспомогательный платиновый электрод; D — насыщенный водородом платинированный платиновый электрод

тщательно отмывался рабочим раствором щелочи и в отдельном сосуде подвергался катод ной поляризации до установления обратимого водородного потенциала. Затем исследуе мый образец быстро переносился в ячейку A прибора. Все шлифы прибора смачивалис тем же электролитом, в котором снималась кривая заряжения. Перед опытами сосуд

полнялся электролитом. Электролит в сосуде C в течение 2—3 час. насыщался водородом. Для заполнения ячеек A, B и капилляров жидкостью часть раствора передавалась из сосуда C, и движением шлифа E при закрытых кранах выгонялись пузыри здуха, после чего электрод-катализатор в ячейке A поляризовался анодно, и потенал электрода A измерялся во времени. Поляризационная цепь состояла из источника ка (БАС-40), магазина сопротивлений, гальванометра, испытуемого электрода A и атинового электрода B. Измерения потенциала проводились через каждые 2—3 мин. отношению к обратимому водородному электроду D в том же растворе. Вес пробы тализатора определялся после ыта взвешиванием сухого порош- в атмосфере азота. Из-за невозжности точного отбора одинаковых личеств катализатора в каждом отльном опыте изменение плотности ка достигалось путем вариации вески порошка при постоянной ле тока ($I = 0{,}7 \div 1$ mA).

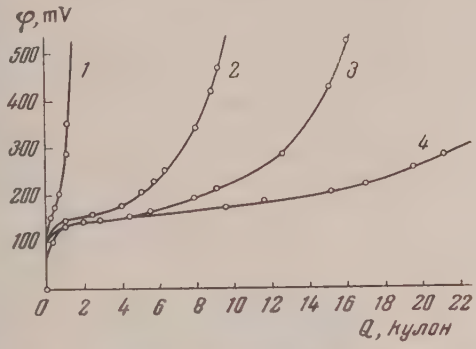


Рис. 2. Кривые заряжения скелетного никелевого катализатора: $1 - m = 0{,}008$ г, $I = 1$ mA; $2 - m = 0{,}017$ г, $I = 0{,}7$ mA; $3 - m = 0{,}025$ г, $I = 0{,}9$ mA; $4 - m = 0{,}041$ г, $I = 1$ mA

Кривые заряжения скелетого никеля в 0,8 N растворе aOH представлены на рис. 2. целью выявления обратимосі процессов, происходящих на келетном никеле во время анодой поляризации, на одном и ом же образце поочередно снились анодные и катодные кри- ие заряжения при одинаковых лотностях тока. Полученные ривые имеют форму, изображенную на рис. 3. Кривые заряжения 2—2,5 N растворах NaOH по форме почти не отличаются от кривых ис. 2, снятых в 0,8 N растворе NaOH.

При проведении потенциометрического исследования процесса химического обезодороживания в качестве гидрируемых веществ применялись антрахинон и бензонон. Исходные вещества предварительно перегонялись. Методика экспериментов аналогична описанной в работе [8] с той лишь разницей, что в качестве растворителя при гидрировании нами применялась двухфазная система бензол — водный раствор щелочи. Один из компонентов этой системы — бензол (марки «криоскопический») — растворяет гидрируемый хинон; напротив, гидропродукт растворяется в щелочи.

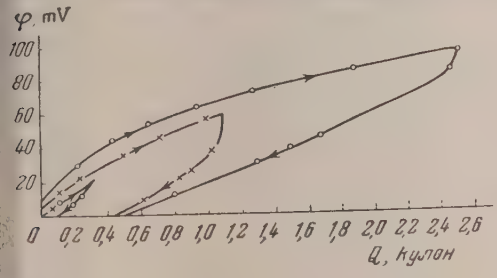


Рис. 3. Обратимость кривых заряжения $m_{Ni} = 0{,}041$ г

Обычно опыты проводились в следующем порядке. Из «утки» для гидрирования водородом вытеснялся воздух, и в нее вводилась суспензия скелетного никеля в водном растворе едкого натра в количестве 1 г. В течение 10—15 мин. катализатор при встряхивании асыщался водородом; его потенциал при этом становился равным потенциалу одородного электрода. Далее, водород в утке замещался азотом, вводилась небольшая орция гидрируемого хинона и начиналось гидрирование. Применялся 1%-ный расвор хинона в бензоле.

Предварительными опытами показано, что при продолжительном пропускании азота над катализатором, суспендированным в щелочи, его отенциал смещается в сторону положительных φ_H не более чем на 3—5 mV. По истечении некоторого времени (5—10 мин.) гидрирование прекращалось, идкость отделялась от катализатора пропусканием через фильтр, впаянный в отводной трубке утки, и производился анализ продуктов реакции. Катализатор многократно отмывался раствором щелочи, после чего изме-

рялся его потенциал. В ходе отмывки каких-либо существенных изменен потенциала не наблюдалось. После замера потенциала скелетный нике подвергался дальнейшему обезводороживанию, снова отмывался и т. В области высокой анодной поляризации ($\varphi_H \geqslant 250-300$ mV) потенциал лался неустойчивым. Колебания значений φ_H составляли 20—30 m

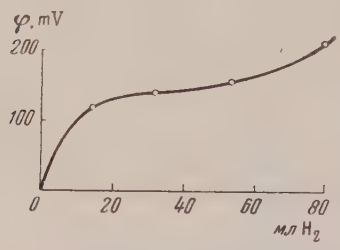


Рис. 4. Потенциометрическая кривая обезводороживания под действием бензохинона (в 0,02 *N* растворе NaOH) $m_{Ni} = 1{,}1$ *г*

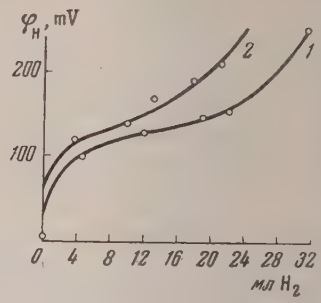


Рис. 5. Потенциометрические кривые обезводороживания под действием антрахинона (в 0,8 *N* растворе NaOH): *1* — $m_{Ni}=1{,}6$ *г*; *2* — $m_{Ni} = 1{,}3$ *г*

Типичные результаты опытов по гидрированию хинонов на скелетном н келевом катализаторе за счет сорбированного водорода при температу 20° С изображены на рис. 4 и 5. Всего из 1 *г* скелетного никеля бы получено при помощи бензохинона от 80 до 110 *мл* H_2/*г* при действии а трахинона 17—23 *мл* H_2/*г*.

Обсуждение результатов

По общему виду полученные кривые заряжения скелетного никелево катализатора почти не отличаются от кривых заряжения гладкого никел вого электрода в щелочном растворе, измеренных в работе [11], и криви заряжения никелевой черни, высаженной электрохимически [12]. Крив заряжения скелетного никеля состоит из трех частей. На участке $\varphi_H = 0$ до $\varphi_H = 40-60$ mV лежит область приблизительно обратимо изменения потенциала. На этом участке кривой происходит ионизаци водорода, адсорбированного на поверхности катализатора. Перв участок линейного возрастания φ_H плавно переходит во вторую почти г ризонтальную часть кривой ($\varphi_H \approx 130-180$ mV).

В работе [11] было показано, что первая анодная задержка на криви заряжения вызвана образованием $Ni(OH)_2$ на поверхности электрод Это следует из факта обратимости потенциала исследуемого анодно процесса $Ni/Ni(OH)_2$ при очень малых плотностях поляризующего ток

По данным Латимера [13], для щелочного раствора любой концентр ции равновесный потенциал системы $Ni/Ni(OH)_2$ против водородного эле трода в том же растворе равен 150 mV. Причиной прекращения анодно процесса растворения служит пассивация поверхности электрода.

При возрастании анодного потенциала процесс пассивирования (тр тий участок кривой) ускоряется значительно больше, чем процесс раствор ния. Плотности поляризующих токов, найденные в предположении, ч величина удельной поверхности нашего катализатора 30 *м*²/*г* [14], находя ся в интервале 10^{-8}—10^{-7} А/*см*². При повышенных плотностях поляризу щего тока катализатор легче переходит в пассивное состояние: горизо тальные участки кривых заряжения, рассчитанных на одно и то же к личество никеля, уменьшаются по мере возрастания плотности поляр зующего тока до тех пор, пока совершенно не исчезнут.

Как видно из рис. 4 и 5, форма потенциометрических кривых зависит природы обезводороживающего агента: при обработке скелетного ни-еля бензохиноном на кривой имеется большой горизонтальный участок, ри действии антрахинона горизонтальная ветвь кривой сильно укоро-ена. Главный итог наших опытов, посвященных потенциометрическому сследованию процесса извлечения водорода, состоит в установлении того акта, что потенциометрические кривые химического обезводороживания при не слишком высоких анодных потенциалах) по форме идентичны ривым заряжения. Это вполне естественно, если считать, что ход кривых бусловлен одними и теми же физико-химическими процессами: извлече-ием сорбированного водорода и растворением никеля в щелочном рас-воре. Различие состоит только в том, что при заранее заданных условиях оляризации электрода анодные и катодные процесссы разграничены узком интервале, а при химическом обезводороживании эти процессы ак бы совмещены.

Таким образом, количество водорода, извлекаемого химическими соеди-ениями в присутствии водной щелочи, должно определяться отношением коростей процессов растворения никеля $Ni \rightarrow Ni(OH)_2$ и пассивации по-ерхности в совокупности с процессом десорбции водорода.

В работах Д. В. Сокольского и С. Т. Безверховой [8, 9] весь водород, пособный вступать в реакцию с гидрируемым веществом, отождествляется с водородом, сорбированным катализатором, т. е. возможное влия-ие воды не принимается во внимание. В результате авторы получают зна-ения $q_{H_2} = 239$ *мл* H_2/*г* и $q_{H_2} = 130$ *мл* H_2/*г*.

Далее следует отметить, что взаимодействие скелетного никеля с во-ой не обязательно должно приводить к образованию сплошной пленки идроокиси, блокирующей активную поверхность катализатора.

Нам представляется более вероятным механизм, при котором раствере-ие никеля с образованием новой фазы сопровождается отрывом атомов икеля от кристаллической решетки с последующим высаживанием гидро-киси в объеме электролита. В самом деле, процесс взаимодействия двух аз можно легко объяснить, если вспомнить, что в растворах щелочей, да-же сравнительно небольших концентраций, двухвалентный никель должен аходиться частично в виде комплексных анионов $HNiO_2^-$. Как показано работе [15], растворимость $Ni(OH)_2$ в щелочах относительно велика и астет с концентрацией щелочи. Растворимость $Ni(OH)_2$ в 1 *N* растворе елочи при 25°C равна $6 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*. Это означает, что в растворе щелочи роисходит реакция:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow HNiO_2^- + H_2O,$$

ричем, по данным авторов [15]:

$$K = \frac{[HNiO_2^-]}{[OH^-]} = 6 \cdot 10^{-5}.$$

Такой растворимости вполне достаточно, чтобы ион $HNiO_2^-$ в растворе влялся промежуточной стадией процесса $Ni \rightarrow Ni(OH)_2$. Пересыщение раствора вблизи электрода ионами $HNiO_2^-$ приводит к выпадению трудно-растворимой гидроокиси никеля $Ni(OH)_2$.

Приведенное толкование находится в согласии с результатами исследо-вания зависимости емкости двойного слоя никелевого электрода от вели-чины его потенциала [16]. При неоднократных повторяющихся анодных заряжениях электрода до потенциалов $\varphi_H = 100—250$ mV и последующих го разрядах емкость двойного слоя мало изменяется. Омическая компо-нента сопротивления анодно поляризованного никелевого электрода в еременном токе в области $\varphi_H \approx 100—200$ mV приблизительно равна сопро-ивлению неполяризованного образца никеля [17]. Иначе говоря, $Ni(OH)_2$ е создает омического сопротивления на поверхности электрода.

Выводы

1. Установлено, что при анодной поляризации малыми токами скеле ный никелевый катализатор вблизи обратимого водородного потенциа: ведет себя, как электрохимически-активный никелевый электрод.

2. Метод кривых заряжения использован для распознавания приро: процессов, наблюдаемых при обезводороживании скелетного никелево катализатора в среде водной щелочи.

Показано, что в процессе извлечения водорода из скелетного нике: легко гидрируемыми соединениями на поверхности катализатора пр исходят процессы, природа которых приблизительно такая же, как и случае наложения на никель малой анодной поляризации. В обоих сл чаях, помимо извлечения водорода, заключенного в катализаторе, пр исходит конкуренция двух процессов: фазового растворения никеля образованием $Ni(OH)_2$ и пассивации поверхности.

Государственный институт прикладной химии Ленинград

Поступила 3.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bougault, E. Cattelain, Bull. Soc. chim France, (5), 5, 1699, 19
2. R. Mozingo и др., Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 1013, 1943.
3. Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зиминова, Изв. АН СССР, ОХН, вып. 6, 19 ДАН СССР, 74, 965, 1950.
4. И. М. Григоровский, В. С. Федоров, Журн. прикл. химии, 21, 5 1948.
5. H. Smith, A. Chadwell, S. Kirslis. Lourn. Phys. Chem., 59, № 1955.
6. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, ДАН, 91, 1934, 1953.
7. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, Изв. АН СССР, ОХН, вып. 1111, 1953.
8. Д. В. Сокольский, С. Т. Безверхова, Уч. зап. Казахского г ун-та, Химия, т. 14, вып. 2, 1952.
9. Д. В. Сокольский, С. Т. Безверхова, ДАН, 94, 493, 1954.
10. B. Foresti, Gazz. Chim. Ital., 67, 399, 1937.
11. Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова, А. И. Красильников, Жур физ. химии, 23, 714, 1949.
12. И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, ДАН, 88, 305, 1953.
13. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в во ных растворах, МИЛ, 1954.
14. Е. А. Столяров, О. М. Тодес, Журн. физ. химии, 26, 80, 1952.
15. K. Gayer, A. Garret, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 2973, 1949.
16. А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 1390, 1948.
17. Т. И. Борисова, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН ССС 1953, стр. 386.

STUDIES ON THE PROCESS OF DEHYDROGENATION OF A SKELETON NICKE CATALYST

I. A STUDY OF THE DEHYDROGENATION WITH THE AID OF ELETROCHEMICAL METHODS

I. F. Tupitsyn and *I. P. Tvardovskiĭ* (*Moscow*)

Summary

It was shown that in the process of extrication of hydrogen from a skeleton nic catalyst by easily hydrogenated compounds processes take place on the catalyst surf the nature of which is about the same as that occurring on imposing a small anodic larization. In both cases besides the extrication of hydrogen two competitive proces take place: the phasic solution of nickel with the formation of $Ni(OH)_2$ and passivation of the surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 2

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ КРЕМНИЯ, ЖЕЛЕЗА И НАТРИЯ ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

О. А. Есин и В. А. Чечулин

В предыдущих работах [1, 2] было установлено существование поляризации при электролизе расплавов $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$, содержащих значительные количества (30—50%) кремнезема. При этом на поляризационных кривых отсутствовали предельные токи. Напротив, последние имели место при электролизе жидких силикатов марганца [3] с небольшими примесями окислов железа (1—3%) и были обусловлены замедленной диффузией ионов Fe^{2+}. В связи с этим представлялось интересным исследовать катодную поляризацию в расплавах $CaO—Al_2O_3—MgO$ с малыми добавками как SiO_2, так и $Fe_2O_3 + FeO$ и Na_2O, взятых для сопоставления. Судя по величинам изменения изобарных потенциалов $\Delta Z°$ при разложении окислов (на металл и кислород), можно было ожидать, что расплав $CaO—Al_2O_3—MgO$ будет подходящим «полярографическим» фоном для катодного выделения кремния, железа и натрия.

Методика измерений

Измерения проводились при 1400—1500° С коммутаторным методом по ранее опубликованной методике [2]. В ячейке из плавленой магнезии имелось три отделения, диаметром 7—9 *мм* и глубиной 60—70 *мм* каждое. На дно их помещались катод, анод и электрод сравнения, представлявшие собой жидкие сплавы Fe, Si (16% Si), или Cu, Si (17,5% Si), или Cu, Fe (0,7% Fe). Токоподводами служили вольфрамовые проволочки, введенные через дно тигля. Отделения заполнялись жидким оксидным расплавом одного и того же состава и соединялись между собой каналами диаметром 2—3 *мм*.

Начальная разность потенциалов между катодом и электродом сравнения, близкая к нулю, сохранялась в течение всего опыта. Измерения давали поэтому непосредственно значение поляризации η.

Расплав предварительно тренировался малыми токами силой не выше нескольких миллиампер. Затем, задавая последовательно увеличивающиеся плотности тока i, находили для каждой из них установившуюся во времени величину η. По полученным данным строились кривые $\eta - i$.

Результаты измерений и их обсуждение

Двуокись кремния. Первоначально в качестве полярографического фона был выбран расплав, содержащий 47% CaO, 46% Al_2O_3, 7% MgO. Значения поляризации в нем были невелики, и кривые $\eta - i$ ясно примыкали к оси токов. Небольшие добавки SiO_2 (1—2%) обусловливали появление на кривых перегибов (рис. 1) при относительно малых плотностях тока (ниже 0,08 А/*см*²). Это затрудняло количественный анализ полученных результатов. Повышение содержания SiO_2 хотя и увеличивало ординату перегибов, но приводило к еще большему снижению поляризации.

Поэтому в дальнейших опытах фоном служили расплавы с добавкой окиси бора (42% CaO, 41% Al_2O_3, 7% AgO и 10% B_2O_3). Введение B_2O_3 усиливает, по-видимому, связь глинозема с электролитом и повышает потенциал осаждения алюминия. Это приводит к отчетливому выявлению предельных токов, величина которых к тому же возрастает вследствие уменьшения вязкости от добавки B_2O_3.

Связанное иллюстрируется кривыми *1* и *2* рис. 2. Здесь при содержании SiO_2 1,05 и 2,12% ясно выраженные предельные плотности тока составляли

0,25 и 0,53 А/см². Иначе говоря, они возрастали прямо пропорционал количеству вводимой добавки.

Как показывает прямая *3* того же рисунка, первые участки поляри ционных кривых удовлетворяют уравнению

$$\eta = \frac{2{,}3RT}{nF} \lg \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\right).$$

Графически определенный предлогарифмический коэффициент ра 0,096, что отвечает $n=3{,}7$. Наконец, применение различных электро (сплавы Fe, Si и Cu, Si) указыв на независимость поляризации от терпала катода.

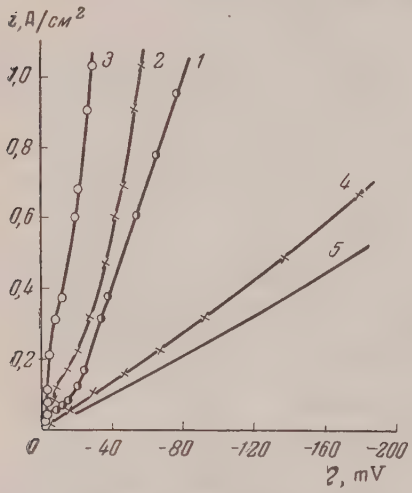


Рис. 1. Катодная поляризация в расплавах $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ при различных содержаниях кремнезема: *1* — 47% CaO, 46% Al_2O_3, 7% MgO и 2% SiO_2; *2* — 45% CaO, 43% Al_2O_3, 7% MgO и 5,5% SiO_2; *3* — 41,7% CaO, 40,3% Al_2O_3, 8,1% MgO и 9,9% SiO_2; *4* — 36% CaO, 18% Al_2O_3, 7% MgO и 39% SiO_2; *5* — 35% CaO, 10% MgO и 55% SiO_2 [2]

Медленный спад потенциала временем, предельные токи и при нимость уравнения (1) говорят о к центрационном характере наблюд мой поляризации. Пропорциона ность предельных плотностей т содержанию SiO_2 и близость ко фициента n к 4 указывают, что катоде в этом случае происходит в становление четырехвалентного кр ния до металлического:

$$Si^{4+} + 4e = Si.$$

Связанная с этим процессом по ризация обусловлена диффузионны затруднениями при перемещен кремния в электролите, а не элект де*. Сказанное подтверждается т же опытами по электролизу, про денными с расплавами, содержа ми 2% SiO_2. Оказалось, что выхо по току кремния являются наибо высокими при плотностях тока ни предельных, выше этого интерв токов они уменьшаются.

Отсутствие ступенчатого восстановления кремния связано, по-видимо не только с деполяризацией при растворении его в жидких катод но и с неустойчивостью двухвалентной формы в расплавах с малым содер нием кремнезема.

С ростом концентрации последнего поляризация падает, а предель токи увеличиваются (рис. 1). Однако, как показано в работе [2] и подтве дено нашими измерениями (см. кривые *4* и *5* рис. 1), при достижения 30% S снова появляется значительная электродная поляризация, но без преде ных токов. Возможно, что в этих условиях двухвалентный кремний с новится в шлаках достаточно устойчивым [6], и на катоде и на аноде п исходит [7] процесс его образования:

$$Si^{4+} + 2e = Si^{2+},$$

$$Si - 2e = Si^{2+}.$$

Так как начальное содержание двухвалентного кремния в распла N_2 мало, то концентрационная поляризация для этих процессов подчин

* Это следовало ожидать, так как коэффициенты диффузии в металлах обы порядок величины больше, чем в шлаках [4, 5].

[7] уравнению

$$\mp\eta = \frac{RT}{2F}\ln\frac{\delta}{2FDN_2}i.$$

Последнее указывает на сильную зависимость η от i и не предполагает явления предельных токов.

Таким образом, можно думать, что как при малых, так и при больших содержаниях SiO_2 в расплавах имеет место лишь концентрационная поляризация. В первом случае она обусловлена замедленной диффузией четырехвалентного кремния, а во втором — двухвалентного.

Окислы железа. Предельные токи, пропорциональные концентрации добавки, наблюдаются также и при введении окислов железа

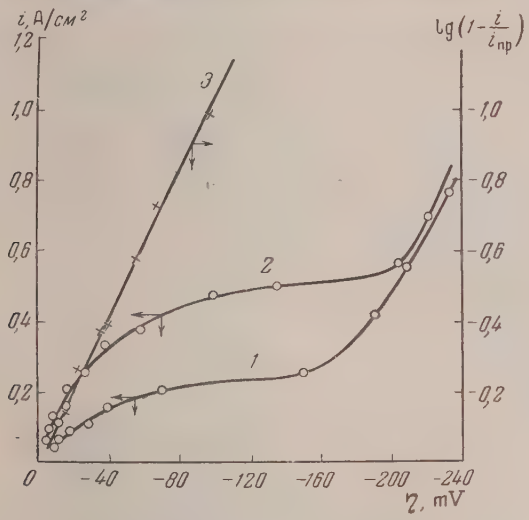


Рис. 2. Зависимость катодной поляризации η от плотности тока i и величины $\lg(1-\frac{i}{i_{пр}})$ для шлака состава 42% CaO, 41% Al_2O_3, 7% MgO и 10% B_2O_3 с добавками: *1* — 1,05% SiO_2; *2* — 2,12% SiO_2; *3* — прямая, соответствующая уравнению (1). Стрелки указывают ординату кривой

,35 и 2,5%) в расплав состава 35% CaO, 42% SiO_2, 17% Al_2O_3 и 6% MgO. а рис. 3 кривая *I* относится к добавке 1,15% Fe_2O_3 и 0,2% FeO. Она имеет ва ясно выраженных предельных тока. Первая ветвь ее отвечает процессу ерезарядки ионов железа

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}, \tag{2}$$

вторая — его осаждению:

$$Fe^{2+} + 2e = Fe. \tag{3}$$

На кривой II, полученной для 2,13% Fe_2O_3 и 0,38% FeO, наблюдается лишь один предельный ток, соответствующий процессу перезарядки 2). Что касается второго $i_{пр}$, то он в опытах не был достигнут. Сказанное одтверждается следующим. Анализ обеих ветвей поляризационных ривых показывает (см. прямые *1'* и *2'* рис. 3), что они удовлетворительно писываются уравнением (1) при n, равном 0,96 и 2,18. Это хорошо согласуется с числом электронов, входящих в уравнения (2) и (3).

Далее, специальными опытами по электролизу расплавов CaO—Al_2O_3—iO_2 нами было установлено, что введение окислов железа сильно умень-

шает катодные выходы по току кремния и алюминия. При известных ус виях добавка 2,5% Fe_2O_3 может полностью прекратить выделение и Al. Наконец, было обнаружено, что при этом на катоде осаждае металлическое железо с выходом по току, меньшим 100%; последн вероятно, обусловлено развитием процесса перезарядки (2).

Таким образом, первые ветви поляризационных кривых рис. 3 отвеча восстановлению трехвалентного железа до двухвалентного, а вторая разряду последнего до металла. В первом случае поляризация вызва замедленной диффузией ионов Fe^{3+}, а в втором — ионов Fe^{2+}.

Из сопоставления предельных плотностей тока (0,52 и 0,25 А/с с найденными (0,31 и 0,15 А/см²) в работе [3] видно, что они близки др

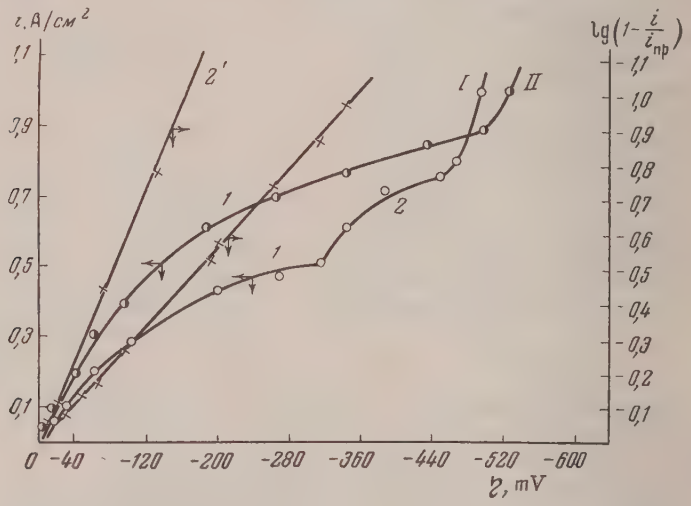


Рис. 3. Ступенчатое восстановление окислов железа на катоде из расплава 35% CaO, 17% Al_2O_3, 42% SiO_2 и 6% MgO при содержании в нем: *I* — 1,15% Fe_2O_3 и 0,20% FeO; *II* — 2,13% Fe_2O_3 и 0,38% FeO; *1* и *2* — соответственно первый и второй участок кривых *1'* и *2'* — оба участка кривых в координатах η—$\lg(1-i/i_{пр})$

к другу. Это указывает на небольшое различие коэффициентов диффуз в обоих видах расплавов и на существование в них трехвалентного желе в форме комплексного аниона [8].

Окись натрия. Для расплавов состава 42% CaO, 41% Al_2O 10% B_2O_3 и 7% MgO с добавками 0,5—1,0% Na_2O были получены пол ризационные кривые, которые, несмотря на явно выраженные предельн токи (рис. 4), не укладываются в простейшее уравнение концентрационн поляризации. Фактическое значение последней оказывается меньше в численного по формуле (1).

Так как предельные токи были пропорциональны содержанию Na_2 в расплаве, то естественно принять, что отмеченные расхождения обусло лены уменьшением эффективной толщины δ диффузионного слоя в р зультате перемешивания электролита выделяющимся газообразным на рием.

Известно, что величину δ можно считать [9, 10] обратно пропорционал ной скорости перемешивания v, т. е.

$$\delta \sim \frac{1}{v^l},$$

где l — положительная правильная дробь. Но в данном случае интенси ность перемешивания тем выше, чем больше скорость выделения натри т. е. чем больше плотность тока i.

Отсюда

$$\delta \sim \frac{1}{i^l}$$

$$\eta = \frac{2{,}3RT}{nF} \lg \left[1 - \left(\frac{i}{i_{\text{пр}}}\right)^{1-l}\right]. \qquad (4)$$

Как следует из прямых *1'* и *2'* рис. 4, экспериментальные данные подчиняются уравнению (4) для $n=1$ и при $l=0{,}26$ в одном опыте и $l = 0{,}43$ — в другом. Различие величин l связано, вероятно, с гидродинамическими особенностями каждого опыта.

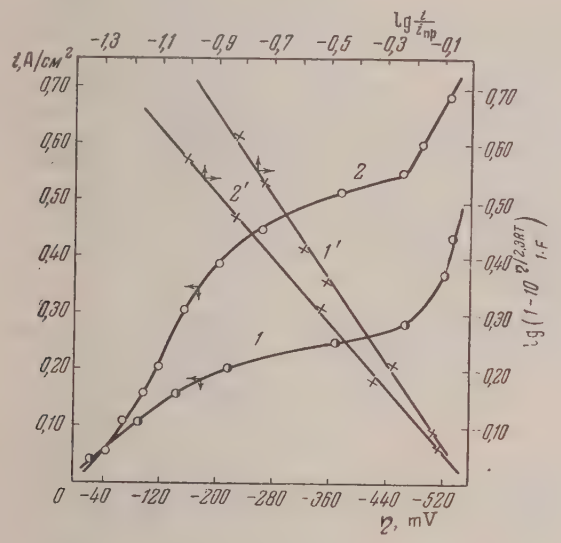


Рис. 4. Поляризационные кривые и проверка применимости уравнения (4) для расплава 42% CaO, 41% Al_2O_3, 7% MgO и 10% B_2O_3 с добавками: *1* — 0,5% Na_2O; *2* — 1% Na_2O; *1'* и *2'* — прямые, рассчитанные по уравнению (4)

Таким образом и катодное осаждение натрия из оксидных расплавов сопровождается в основном концентрационной поляризацией, обязанной замедленной диффузии ионов Na^+ в электролите.

Суммируя вышеизложенное, видим, что концентрационная поляризация широко распространена в оксидных расплавах. Это связано с небольшими значениями коэффициентов диффузии в них, не большими, например, чем в водных растворах. Вид кривых, взаимное расположение потенциалов выделения элементов (в общем соответствующее ряду ΔZ^0) и наблюдаемая пропорциональность предельных токов концентрациям позволяют говорить о возможности высокотемпературной полярографии в расплавленных окислах.

Выводы

1. Коммутаторным методом при 1400—1500° С проведены измерения катодной поляризации η при выделении натрия, кремния и железа из оксидных расплавов.

2. Установлено, что величина η не зависит от материала электрода, уменьшается с перемешиванием и подчиняется уравнению концентрационной поляризации.

3. Показано, что поляризация в рассмотренных случаях обусловле замедленной диффузией ионов натрия, четырех- и двухвалентного кремни трех- и двухвалентного железа в электролите.

4. Констатировано, что вид кривых, взаимное расположение поте циалов выделения элементов и наблюдаемая пропорциональность предел ных токов их концентрациям позволяет говорить о возможности высок температурной полярографии в расплавленных окислах.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
3.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1234, 1951.
2. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Журн. физ. химии, **29**, 566, 635, 1955.
3. О. А. Есин и Г. А. Топорищев, Журн. фих. химии, **31**, 474, 1957.
4. H. Towers, M. Paris a. J. Chipman, Journ. of Metals, № 11, 1455, 195
5. T. Saito a. J. Kowai, Chem. Abstr., **10**, № 21, 12641, 1954.
6. П. В. Гельд и О. А. Есин, ДАН, **70**, 473, 1950.
7. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Журн. физ. химии, **30**, 374, 1956.
8. С. И. Попель и О. А. Есин, Журн. физ. химии, **30**, 1193, 1956.
9. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
10. О. В. Травин и Л. А. Шварцман, Журн. физ. химии, **29**, 2040, 195

CATHODIC POLARIZATION IN THE DEPOSITION OF SILICON, IRON AND SODIUM FROM THE OXIDE MELTS

O. A. Esin **and** ***V. A. Chechulin*** *(Sverdlovsk)*

Summary

The cathodic polarization (η) in $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ and $CaO - Al_2O_3 - MgO - B_2O_3$ melts with SiO_2, Fe_2O_2 and N_2O additions has been measured at 1400 – 1500° C by a commutator method. The value of η was found to be independent of the material of the cathode, to decrease on stirring and to obey the equation for concentration polarization. It was shown that the polarization was due to the retarded diffusion of sodium, tetra- and bivalent silicon and tri- and bivalent iron ions. The shape of the curves, the mutual disposition of the deposition potentials and the proportionality of the limiting current densities to the concentration of the additions indicate the possibility of high temperature polarography.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 2

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАВНОВЕСИЕ ИОННОГО ОБМЕНА

I. ВЛИЯНИЕ СПИРТОВ НА РАВНОВЕСИЕ ОБМЕНА ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СУЛЬФОСМОЛАХ

Г. М. Панченков, В. И. Горшков и М. В. Кукланова

В настоящее время ионный обмен широко применяется не только водных растворах, но и в водно-органических и органических средах. ак показывает опыт, константы равновесия ионного обмена изменяются изменением свойств среды.

Первой работой по исследованию влияния среды на ионный обмен, по-видимому, влется работа Вигнера [1], обнаружившего, что эффективность обмена ионов щеочных металлов на пермутите в водно-спиртовых растворах увеличивается с увеличеием концентрации этилового спирта. Возрастание количества поглощенных ионов с величением концентрации спирта было объяснено Вигнером уменьшением гидратации онов и вследствие этого увеличивающейся ролью истинных радиусов ионов. С этим бъяснением вряд ли можно согласиться, так как в спиртовых растворах теплоты сольатации ионов близки к теплотам гидратации. В ряде работ [2—6] было показано, что к еакции ионного обмена в водно-органических средах, так же как и в воде, применим акон действующих масс, причем было установлено, что константа равновесия изменяется с изменением состава растворителя.

Влияние добавок этилового спирта на обмен ионов щелочных металлов на фенолформальдегидной сульфосмоле в Са-форме изучали Крессман и Китченер [7]. Они показали, что количество обменивающихся ионов щелочных металлов, кроме Li^+, увеличивается с увеличением концентрации спирта до 71%, и обнаружили линейную зависимость между логарифмом константы равновесия обмена и концентрацией спирта. На обмен Li^+ добавление спирта, по мнению авторов, не влияет. Для объяснения полученных результатов авторы без достаточных оснований предположили, что с изменением состава растворителя изменяется параметр a° уравнения Дебая — Гюккеля, что и должно приводить к изменению положения равновесия.

В работе Е. А. Матеровой, Ж. Л. Верт и Г. И. Гринберга [6] для обмена Na^+ на Ba^{2+} на вофатите С была получена линейная зависимость константы равновесия от концентрации этилового спирта. Полученная зависимость объяснена изменением коэффициентов активности ионов в растворе.

Наиболее подробно исследовали влияние метилового и этилового спиртов на обмен ионов щелочных и щелочноземельных металлов на сульфосмоле амберлит IR-120 Сакаки и Кохихана [8]. Они также получили увеличение константы обмена с ростом концентрации спирта. Авторы указали на линейную зависимость $\lg K$ от $1/D$ (D — диэлектрическая постоянная среды).

В этой работе в качестве определяющих равновесие факторов рассматривалась десольватация входящего в фазу смолы иона и сольватация выходящего. С таким объяснением вряд ли можно согласиться, так как естественно предположить, что при погружении смолы в растворитель катионы сразу же сольватируются.

Таким образом, общим во всех имеющихся работах является указание на увеличение эффективности обмена с добавлением органического растворителя. Что же касается опытного материала (поведения различных катионов, изменения константы равновесия с составом растворителя и т. д.), а также объяснений, то, как видно из вышеприведенного краткого обзора, они очень разноречивы. Поэтому, в связи с большим практическим значением ионного обмена, изучение влияния растворителей на равновесие ионного обмена представляет большой интерес.

В настоящей работе исследовалось влияние спиртов, главным образом, метилового, на константу равновесия обмена ионов щелочных металлов на отечественных сульфосмолах СДВ-3, СБС и эспатит-1. В задачу работы входило: проверить форму зависимости константы равновесия от состава смешанного растворителя и его диэлектрической постоянной; сравнить

влияние спирта при обмене на различных сульфосмолах с целью выясн ния роли углеводородного скелета смолы; сравнить влияние спирта обмен различных катионов, а также выяснить роль аниона соли для сол одного и того же металла.

Экспериментальная часть

Работа, как уже указывалось, проводилась на отечественных смолах СДВ-3, С и эспатит-1. Первые две — монофункциональные сульфосмолы; наличие в эспати кроме сульфогрупп, еще и слабокислых OH групп, реагирующих лишь в щелочной с де, не должно было оказывать влияния на поведение этой смолы в нейтральных и кислых растворах.

При подготовке к работе, для получения водородной формы, смолы отмывали раствором 3*N* HCl от железа до отрицательной реакции по KCNS и от натрия до отри тельной реакции на пламя. Затем смолы промывались дистиллированной водой до не тральной реакции по метилоранжу и высушивались на воздухе. Для получения на риевой формы водородная форма многократно обрабатывалась раствором NaCl до пр кращения выделения ионов H^+, затем отмывалась водой и высушивалась. Все опы проводились со смолами в воздушно-сухом состоянии. Влажность образцов определ лась высушиванием при 65—75° до постоянного веса.

Обмен ионов щелочных металлов Li^+, Na^+ и K^+ на ион H^+ изучался, главным обр зом, в растворах хлоридов. Для сравнения и выяснения влияния аниона были пр ведены опыты с сульфатами Li^+ и Na^+ и йодидом Na^+.

В качестве растворителей использовались смеси метилового и этилового спирт с водой и 100% метиловый спирт.

Изменение константы при последовательной замене воды на спирт изучено на пр мере обмена NaCl. Сравнение поведения указанных катионов ограничивается раствор ми с концентрациями метилового спирта до 60%, так как KCl очень мало раствори более концентрированных спиртовых растворах. Константы равновесия ионообменн реакций рассчитывались из изотерм обмена.

Для получения изотерм в колбочки с навесками H-формы смолы (по 0,5 *г*) добавл лось по 50 *мл* раствора соли с концентрацией от 0,02 до 0,1 *N* в соответствующем ра творителе. В случае обратной реакции к навескам Na-формы смолы добавлялось по 50 HCl с концентрацией от 0,02 до 0,1 *N*. Колбочки встряхивались в течение 1,5—2 с ток, что, как было установлено предварительными опытами, вполне достаточно для уст новления равновесия. Затем раствор сливался со смолы, и в аликвотной части его опр делялось количество выделившихся (при исследовании обратной реакции — непроре гировавших) ионов водорода потенциометрическим титрованием щелочью со стекля ным электродом [9] или титрованием с цветными индикаторами.

Для последнего случая мы нашли, что при титровании в растворах, содержащих 20 до 60% CH_3OH, можно использовать в качестве индикатора метилрот; в раствор с более высокой концентрацией спирта — нейтральный красный. Еще удобнее во все изученных растворах титровать со смешанным индикатором, состоящим из трех част бромкрезолсинего (0,1%-ный раствор в спирте) и одной части метилрота (0,2%-ный ра твор в спирте). Этот индикатор дает резкий переход окраски от красной к зеленой пр pH = 5,1 [10].

Чтобы исключить возможные ошибки за счет изменения оттенков индикаторов пр различной концентрации спирта, а также за счет некоторого сдвига интервала перехо индикатора, рабочая щелочь готовилась в водно-спиртовом растворе (40, 60 или 80% ных), а титр ее устанавливался с соответствующим индикатором для каждой концентр ции органического растворителя отдельно по 0,02 *N* фиксаналу HCl, приготовленно в этом растворителе. Титрование проводилось до того же оттенка индикатора, что при установлении титра. Полученные результаты обрабатывались при помощи прео разованного уравнения закона действующих масс для одновалентных ионов [2].

Для реакции $HR + Me^+ \rightleftarrows MeR + H^+$, где HR — водородная форм смолы, а MeR — солевая форма смолы, константа равновесия

$$K = \frac{[MeR]\,[H^+]}{[HR]\,[Me^+]}.$$

Если обозначить через a_m — полную обменную емкость смол *мг-экв*/0,5 *г*, c_0 — исходное количество соли (*мг-экв*), a — количеств обменявшихся ионов (*мг-экв*), то

$$K = \frac{a^2}{(c_0 - a)(a_m - a)}$$

или

$$\frac{a_m - a}{a} = \frac{1}{K}\,\frac{a}{c_0 - a},$$

откуда

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{Ka_m}\,\frac{a}{c_0 - a}.$$

Зная c_0 и определяя a, равное количеству выделившихся ионов водорода, можно построить кривые зависимости $1/a$ от $a/c_0 - a$ (рис. 1).

Получающаяся линейная зависимость подтверждает возможность применения для нашего интервала концентраций соли (0,02—0,1 N) уравнения закона действующих масс с обозначением концентраций вместо активностей.

Из полученных данных способом наименьших квадратов рассчитывались значения K и a_m. Рассчитанные значения полной обменной емкости

Таблица 1

Полные обменные емкости смол

Смола	Влажность, %	a_m (мг-экв/0,5 г)	
		вода	100%-ный метиловый спирт
СБС	9,0	0,95	0,85
Эспатит	10,0	0,86	0,77
Эспатит	21,0	0,72	0,70
СДВ-3	20,1	1,82	1,82

Таблица 2

Константы обмена Na^+ на Н-форме смол

Растворитель	Смолы		
	эспатит	СДВ-3	СБС
Вода	1,19	1,26	0,95
20%-ный CH_3OH	1,62	1,79	1,29
40%-ный CH_3OH	2,69	2,88	2,22
60%-ный CH_3OH	4,84	5,95	3,91
80%-ный CH_3OH	7,69	6,65	6,99
100%-ный CH_3OH	1,98	4,01	1,37

a_m имели одинаковую величину для обмена в воде и в водно-спиртовых растворах. Лишь для обмена в 100%-ном метиловом спирте на СБС и эспатите были получены заниженные значения емкости (табл. 1).

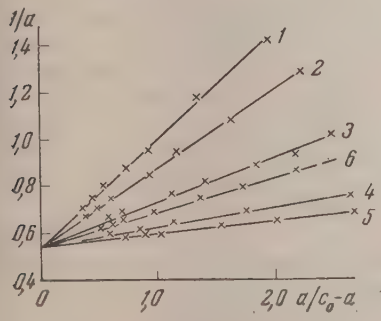


Рис. 1

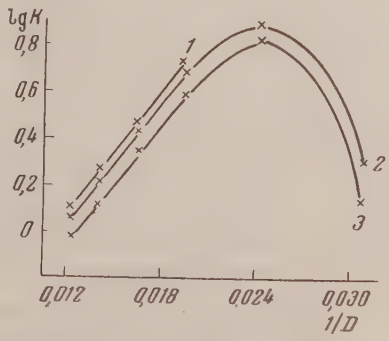


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы обмена NaCl на Н-форме СДВ-3 в смесях H_2O — CH_3OH: *1* — вода; *2* — 20%-ный CH_3OH; *3* — 40%-ный CH_3OH; *4* — 60%-ный CH_3OH; *5* — 80%-ный CH_3OH; *6* — 100%-ный CH_3OH

Рис. 2. Зависимость $\lg K = f(1/D)$ для обмена NaCl на Н-форме сульфосмол в смесях H_2O — CH_3OH: *1* — СДВ-3; *2* — эспатит; *3* — СБС

Это связано, по-видимому, с тем, что в менее полярной спиртовой среде обменные группы смолы ионизируются не полностью. Однако наличие даже небольших количеств влаги приближает емкость смолы к значениям ее при обмене в воде. Об этом свидетельствуют величины a_m для СДВ-3 и эспатита с повышенной влажностью.

Для изучения влияния концентрации метилового спирта на равновеси ионного обмена, на основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны константы обмена NaCl на водородной форме трех ис пользованных смол для различных концентраций спирта. Эти константы приведены в табл. 2.

Для проверки обратимости реакций в водно-спиртовых растворах тем же методом были рассчитаны константы обмена HCl на Na-форме эспатита. Они почти точно совпадают с обратными величинами констант равновесия для прямой реакции, что свидетельству ет о полной обратимости процесса.

Таблица 3

Константы обмена NaCl на Н-форме эспатита

Растворитель	Константа равновесия
Вода	1,19
20%-ный C_2H_5OH	1,56
40%-ный C_2H_5OH	2,92
60%-ый C_2H_5OH	6,21
80%-ный C_2H_5OH	14,02

Из данных, приведенных в табл. 2 видно, что увеличение концентрации спирта до 80% сдвигает равновесие в сторону поглощения иона Na^+. Дальнейшее увеличение концентрации спирта вызывает уменьшение константы.

Если проследить, как меняется $\lg K$ с изменением $1/D$ (где D — диэлектрическая постоянная растворителя), то оказывается, что до 60% спирта получается линейная зависимость, затем наклон уменьшается, и кривая проходит через максимум примерно при 80%-ной концентрации спирта (рис. 2).

Подобный характер зависимости $\lg K = f(1/D)$ наблюдается для всех трех исследованных смол. Как видно из рис. 2, ординаты кривых, полученных для разных смол, отличаются на постоянную величину. Это свидетельствует о том, что различие в строении углеводородного скелета оказывает влияние на величину константы равновесия в воде и не влияет на характер изменения константы с изменением состава растворителя. Это подтверждается и тем, что для всех смол зависимость $\lg \frac{K_{смеш.\ раств.}}{K_{H_2O}} = f(1/D)$ дает одну и ту же прямую (рис. 3).

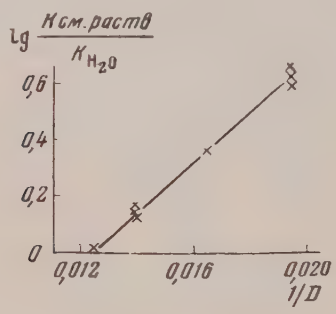


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{K_{смеш.\ раств.}}{K_{H_2O}} = f(1/D)$ для обмена NaCl на Н-форме сульфосмол в смесях H_2O — CH_3OH

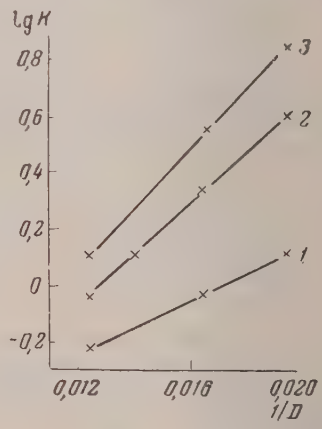


Рис. 4. Зависимость $\lg K = f(1/D)$ для обмена хлоридов щелочных металлов на Н-форме СБС в смесях H_2O — CH_3OH: *1* — LiCl; *2* — NaCl; *3* — KCl

В табл. 3 приведены константы обмена NaCl на Н-форме эспатита в смесях воды и этилового спирта. В 100%-ном этиловом спирте NaCl нерастворим.

Как видно из табл. 3, увеличение концентрации этилового спирта вызывает еще большее увеличение константы равновесия, чем в случае метилового спирта.

Аналогично обмену в смесях воды и метилового спирта, и в этом случае $\lg K$ линейно зависит от $1/D$ (до $1/D \approx 0{,}02$).

Линейная зависимость $\lg K = f(1/D)$ говорит о том, что при не очень высоких концентрациях спирта на величине константы равновесия, по-видимому, сказывается лишь изменение электростатического взаимодействия ионов с изменением диэлектрической постоянной среды, а не изменение взаимодействия ионов с молекулами растворителя.

В дополнение к приведенным ранее данным для NaCl были определены константы обмена LiCl и KCl в воде и водных растворах метилового спирта. Полученные величины приведены в табл. 4, а зависимость $\lg K = f(1/D)$ на рис. 4.

Добавление спирта увеличивает константы обмена всех трех катионов, причем меньше всего изменяется константа обмена LiCl, больше всего KCl.

В пределах использованных концентраций водно-спиртовых растворов (до 60% CH_3OH) для всех трех катионов получается линейная зависимость $\lg K$ от $1/D$.

В табл. 5 приведены отношения констант обмена Na^+ и K^+ к константе обмена Li^+, т. е. константы обмена ионов Li^+ смолы на ионы Na^+ и K^+ из раствора.

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации спирта эти константы растут, что можно использовать для улучшения хроматографического разделения щелочных элементов.

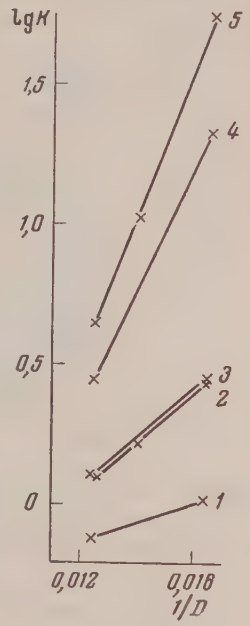


Рис. 5. Зависимость $\lg K = f(1/D)$ для обмена различных солей натрия и лития на Н-форме эспатита в смесях H_2O—CH_3OH: *1*—LiCl; *2*—NaCl; *3* — NaJ; *4* — Li_2SO_4; *5* — Na_2SO_4

Для выяснения роли аниона соли, на основании полученных экспериментальных данных, были рассчитаны константы равновесия обмена ионов из растворов солей Li_2SO_4, N_2SO_4 и NaJ на Н-форме эспатита в воде и смесях воды с метиловым спиртом. Эти величины приведены в табл. 6. Зависимость логарифмов указанных констант равновесия от $1/D$ представлена на рис. 5.

Из таблицы видно, что константы обмена в случае раствора NaJ почти совпадают с соответствующими константами обмена для раствора NaCl. Значит, для однотипных солей природа аниона мало сказывается на величине константы обмена в воде и на изменении константы с добавлением спирта. Для сульфатов константы обмена гораздо больше, чем соответствую-

Таблица 4

Константы обмена Li^+, Na^+ и K^+ на Н-форме смол

Растворитель	Смолы								
	эспатит			СДВ-3			СБС		
	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl
Вода	0,79	1,19	2,07	0,93	1,26	1,89	0,59	0,95	1,25
40%-ный CH_3OH	1,05	2,69	4,53	1,24	2,88	4,55	0,92	2,22	3,61
60%-ный CH_3OH	1,51	4,84	9,04	1,52	5,95	11,42	1,31	3,91	6,75

Таблица 5

Константы обмена Na^+ и K^+ на Li-форме смол

Растворитель	Смолы					
	эспатит		СДВ-3		СБС	
	K_{Li}^{Na}	K_{Li}^{K}	K_{Li}^{Na}	K_{Li}^{K}	K_{Li}^{Na}	K_{Li}^{K}
Вода	1,51	2,60	1,36	2,04	1,61	2,12
40%-ный CH_3OH	2,56	4,31	2,32	3,67	2,30	3,93
60%-ный CH_3OH	3,20	5,98	3,92	7,50	2,98	5,15

Таблица 6

Константы обмена Li^+ и Na^+ в присутствии различных анионов

Соль	Константы обмена в различных растворителях		
	вода	20%-ный CH_3OH	40%-ный CH_3OH
LiCl	0,79	—	1,05
NaCl	1,19	1,62	2,69
NaJ	1,22	—	2,79
Li_2SO_4	2,81	—	22,12
Na_2SO_4	4,57	10,59	56,56

щие константы для хлоридов, и увеличиваются они с увеличением концентрации метилового спирта значительно сильнее. Это связано с тем, что образующийся при реакции ион HSO_4^- меньше диссоциирован, чем HCl. Поэтому равновесие ионного обмена сдвинуто в сторону образования этого менее диссоциированного иона.

Таблица 7

Константы обмена Li-формы смолы на ионы Na из различных солей

Растворитель	Константы обмена	
	сульфаты	хлориды
Вода	1,66	1,52
40%-ный CH_3OH	2,56	2,54

Интересно, что рассчитанные, как и раньше, константы обмена Li-формы смолы на ион Na^+ имеют близкие величины для обоих типов солей (табл. 7).

При обмене Li-формы смолы на Na^+ исключается влияние иона водорода. Анион в этом случае роли уже не играет, так как участвующие в реакции соли хорошо диссоциированы.

Выводы

1. Проведено систематическое исследование влияния добавок спиртов на равновесие обмена ионов щелочных элементов Li^+, Na^+ и K^+ на отечественных сульфосмолах СБС, СДВ-3 и эспатит-1.

2. Показано, что добавление спирта увеличивает эффективность обмена ионов щелочных металлов на ион водорода. Для H-формы смолы больше всего изменяется константа равновесия обмена для ионов K^+ и меньше всего для Li^+.

Для одинаковой концентрации спирта этиловый спирт влияет на константы равновесия сильнее, чем метиловый.

3. Найдено, что логарифм констант обмена всех исследованных ионов линейно зависит от $1/D$ растворителя (до значений $1/D \approx 0{,}02$). Получающаяся зависимость указывает на то, что при этих условиях основную роль играет изменение электростатического взаимодействия ионов, а не изменение сольватации.

4. Показано, что различие в строении углеводородного скелета смолы азывается лишь на величине константы равновесия в воде и не влияет на рактер изменения константы с составом растворителя.

5. Природа аниона не оказывает влияния на величину константы при мене однотипных солей, но сильно сказывается, когда в результате акции образуется слабо диссоциированный ион.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 3.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

. Г. Вигнер, Избранные работы, 1941, стр. 109.
. А. Т. Давыдов и Р. Ф. Скоблионок, Труды НИИХ Харьковского гос. ун-та, 10, 195, 1953.
. А. Т. Давыдов и Р. Ф. Скоблионок, Труды НИИХ Харьковского гос. ун-та 10, 205, 1953.
. А. Т. Давыдов и Л. И. Понировская, Труды НИИХ Харьковского гос. ун-та, 12, 303, 1954.
5. А. И. Давыдов и Р. Ф. Скоблионок, Журн. общ. химии, 26, 350, 1956.
3. Е. А. Матерова, Ж. Л. Верти Г. П. Гринберг, Журн. общ. химии, 24, 953, 1954.
. T. R. Kressman, J. A. Kitchener, Journ. Chem. Soc., 1211 1949.
3. T. Sakaki, H. Kakihana, Kagaku, 23, № 9, 471, 1953; T. Sakaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, № 3, 217, 220, 1955.
9. Н. А. Измайлов, Журн. аналит. химии, 4, 275, 1949.
0. Ю. В. Корякин, Кислотно-основные индикаторы, 1951, стр. 217.

THE EFFECT OF THE ADDITION OF ORGANIC SOLVENTS ON ION EXCHANGE EQUILIBRIUM

I. THE EFFECT OF ALCOHOLS ON THE EQUILIBRIUM OF ALKALINE ION EXCHANGE ON SULFORESINS

G. M. Panchenkov, V. I. Gorshkov and *M. V. Kuklanova (Moscow)*

Summary

A systematic study has been made of the effect of alcohol additions on the ion exchange quilibrium of the alkaline metals Li^+, Na^+ and K^+ on the SBS and SDV-3 sulfo-esins and espatite. The addition of arcohols increases the value of the ion exchange con-tants of alkaline metal ions for hydrogen ions. Alcohol additions affect most of all the xchange of K^+ on the H form of the resin and least of all the exchange on the latter f Li^+. For equal concentrations ethyl alcohol has a greater effect than methyl. The loga-ithms of the exchange constants for all the ions investigated depend linearly upon 1/D f the solvent (up to values of $1/D \approx 0.02$), indicating the decisive role played by the lectrostatic interaction of the ions. The difference in structure of the carbon skeleton f the resin affects only the value of the equilibrium constant in water and does not affect he character of change in the constant with the solvent composition. The anion species of he salt plays a part only when as a result of the reaction a weakly dissociated substance s formed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ. I

Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин

Реакция электровосстановления нитробензола представляет интерес к с практической, так и с теоретической точек зрения. Однако ввиду ее сло ности, несмотря на большое число работ, посвященных ее исследовани вопрос о механизме электровосстановления нитробензола до сих п остается в значительной мере неясным.

Это положение, по нашему мнению, предопределяется, в частност тем обстоятельством, что обычно процессы электровосстановления орган ческих веществ изучаются при относительно значительных плотност тока, в зоне потенциала, когда на электроде одновременно имеет место в деление молекулярного водорода.

Это обстоятельство затрудняет выяснение истинного механизма пр цесса, а потому целесообразно изучить реакции электровосстановлен в зоне потенциала до выделения молекулярного водорода, т. е. в зоне б лее положительных значений потенциала, чем обратимый водородный п тенциал. Исследования такого характера были проведены в данной рабо наряду с применением других оригинальных методик.

Опыты проводились следующим образом. Электрод из платиновой жести размер 22,4 *см*² обрабатывался катодно в 0,1 *N* H_2SO_4 для очистки от жира и платинировал в 2%-ном растворе четыреххлористой платины при плотности тока $2 \cdot 10^{-3}$ А/*см* Затем снималась в 0,1 *N* H_2SO_4 кривая заряжения прямого и обратного хода для пол чения основных характеристик электрода. Кривая имела вид, изображенный на рис.

По наклону кривой заряжения обратного хода в интервале потенциал от 0,7 до 0,35 V (т. е. в так называемой зоне двойного слоя) определяла емкость электрода и, соответственно, истинная поверхность его, исходя емкости 1 *см*² платины, равной 36 μF. Истинная поверхность оказала равной 84 700 *см*², что соответствует фактору шероховатости порядка 400

Из кривой заряжения определялось также количество адсорбирова ного водорода по положению водородной области кривой и его энергия св зи с поверхностью.

После этого изучались реакции электровосстановления нитробензол и его производных. Известно, что каталитическое восстановление нитр бензола протекает со значительными скоростями. Наряду с этим в после нее время выдвигается концепция об отсутствии реакционной способнос адсорбированного водорода в реакциях восстановления органически веществ.

В этой связи интересно было исследовать реакцию восстановлен нитробензола и его производных в адсорбционном слое между адсорб рованным водородом и данным веществом, что позволило бы сделать одн значный вывод о реакционной способности активированно адсорбирова ного водорода и органического вещества.

Принцип метода заключался в следующем. Водород является электр химически активным газом и сообщает платине при адсорбции определе ный потенциал; всякое уменьшение его количества на поверхности элек рода должно приводить к смещению потенциала в анодную сторону. Эле трод насыщался водородом до достижения обратимого водородного п

нциала, избыток водорода удалялся азотом (потенциал при этом сме-лся до 20 mV в анодную сторону), после чего вводилась 0,1 *см*³ нитро-бензола или его производного; измерения потенциала производились рез каждую минуту после внесения исследуемого вещества в ячейку. По существу этот метод сводился к опре-лению скорости гидрирования в адсорб-онном слое водорода.

Из производных нитробензола исследо-лись *n*-нитрофенол и *n*-нитроанилин.

Как видно из экспериментальных кри-вых (рис. 2), при введении всех исследуе-мых веществ потенциал смещался в анод-ную сторону и достигал стационарного значения, характерного для данного ве-щества. Поскольку стационарные потен-циалы в случае нитробензола, *n*-нитро-фенола и *n*-нитроанилина различны, то различна и реакционная способность адсор-бированного водорода по отношению к данным веществам.

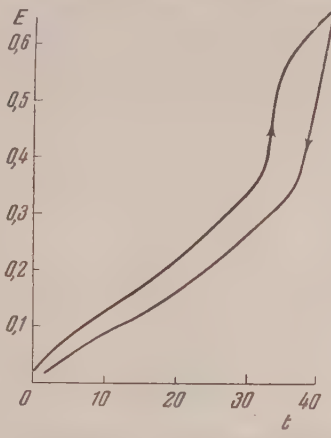


Рис. 1. Кривая заряжения прямого и обратного хода в 0,1*N* H_2SO_4

Из кривой заряжения известно, что полное снятие адсорбированного водоро-да достигается при потенциале 0,35 V. В этом случае установление стационарных потенциалов для *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина при 0,24 V и, со-ответственно, 0,15 V указывает на меньшую реакционноспособность акти-вированно адсорбированного водорода в сравнении с нитробензолом, для которого реакционноспособным оказывается весь адсорбированный водород.

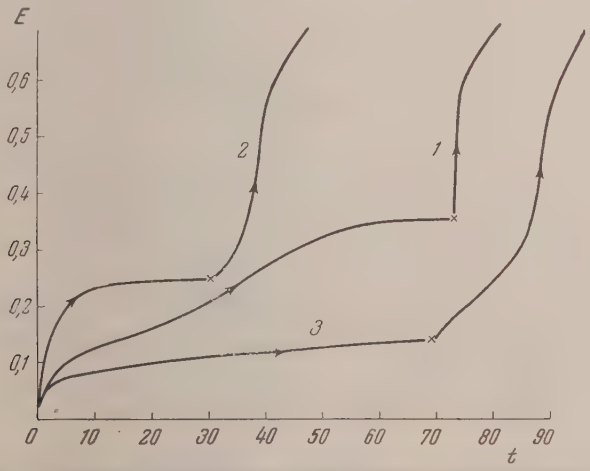


Рис. 2. Кривые восстановления нитробензола и его производных в слое адсорбированного водорода при введении: *1* — $C_6H_5NO_2$; *2* — $C_6H_4(NO_2)(OH)$; *3* — $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$

Исходя из приблизительно линейной зависимости между потенциалом электрода и количеством адсорбированного на нем водорода, как это сле-дует из кривой заряжения, мы можем подсчитать количество адсорбирован-ного водорода, вступающего в реакцию при введении данных веществ.

Для определения количества оставшегося адсорбированного водорода после установления стационарного потенциала включалась анодная по-

ляризация, т. е. снималась кривая заряжения. В случае нитробензол кривая указывала на отсутствие водорода, в то время как для *n*-нитроф нола и *n*-нитроанилина кривые показали наличие непрореагировавше адсорбированного водорода.

Таким образом, реакционная способность адсорбированного водород зависит от природы восстанавливаемого вещества.

Поскольку в случае нитробензола снимался весь адсорбированный во дород, то для его восстановления энергия связи адсорбированного водо рода не играет существенной роли, в то время как для гидрировани *n*-нитрофенола она весьм существенна; в случае же *n* нитроанилина это выражен особенно ярко. И для *n*-ни трофенола, и для *n*-нитроани лина, по-видимому, реак ционноспособным являетс водород с малой энергие связи.

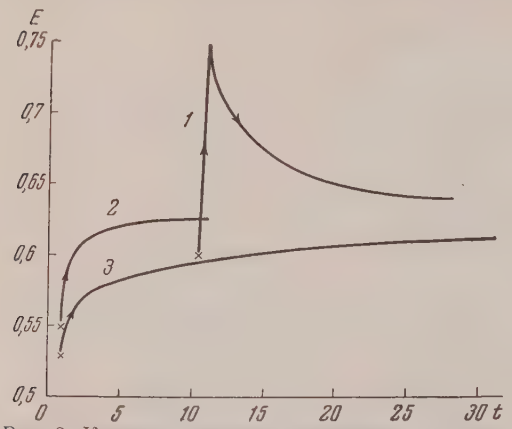


Рис. 3. Кривые изменения потенциала во времени при введении органических веществ на дегазированной поверхности платины при введении: *1* — $C_6H_5NO_2$; *2* — $C_6H_4(NO_2)(OH)$; *3* — $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$

Таким образом нами ис следовалась реакция межд адсорбированным водородо и соответствующим органи ческим веществом. Однак известно, что нитробензо может восстанавливаться н только адсорбированным во дородом, но и по электронно му механизму. Поэтому пред ставляло несомненный инте рес реализовать такие ус ловия опыта, чтобы можн было изучить и процесс непосредственного электронного взаимодействи между органической молекулой и электродом. Этого удалось достигнут путем введения органических веществ на дегазированной поверхност электрода.

Электрод поляризовался анодно в 0,1 *N* H_2SO_4, насыщенной азотом, д потенциала 0,5—0,6 V по обратимому водородному электроду в данно растворе, благодаря чему достигалась полная его дегазация в отношени электрохимически активных газов (H_2, O_2). Затем вводилось исследуемо органическое вещество и определялось изменение потенциала электрод во времени. Для нитробензола, *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина кривы имели вид (рис. 3). В случае нитробензола наблюдалось мгновенное ре кое изменение потенциала в анодную сторону и затем медленное смеще ние его в катодную сторону.

Изменение потенциала в анодную сторону указывает на окислительны свойства нитробензола и на возможность его восстановления по электро ному механизму.

Медленное изменение потенциала в катодную сторону обусловлен адсорбцией молекул нитробензола отрицательным концом диполя.

Эффект электронного взаимодействия для *n*-нитрофенола и *n*-нитроан лина выражен много слабее, особенно в случае *n*-нитроанилина, что свиде тельствует об их весьма небольшой способности к электровосстановлени

Электрический эффект за счет адсорбции молекул данных веществ п знаку совпадает с эффектом электронного взаимодействия, т. е. адсорбци молекул *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина происходит положительны концом диполя.

Кроме того, нами изучался процесс электровосстановления нитробен зола и его производных методом снятия обычных поляризационных кривых

ающих зависимость между потенциалом электрода и силой поляризую-
цего тока. Результаты эксперимента приведены на рис. 4. Однако на
исунке по оси ординат отложены значения потенциала в вольтах, а по
си абсцисс — время поляризации в минутах.

Как видно из кривых, для нитробензола электровосстановление начи-
ается при потенциале 0,35 V. По катодной кривой заряжения это соответ-
твует потенциалу появления адсорбированного водорода. Таким образом,
ак только появляется адсорбированный водород, начинается электро-
осстановление нитробензо-
а, т. е. отчетливо выявляет-
я аналогия между обычным
идрированием и электрогид-
рированием в присутствии
збытка вещества.

То же самое наблюдалось
ранее в работе А. И. Шлы-
ина с сотрудниками при ис-
ледовании диметилацетиле-
илкарбинола [1].

В случае производных ни-
робензола можно также
редполагать, что реакция
дет через адсорбированный
одород, поскольку начало
лектровосстановления так-
ке совпадает с появлением
реакционноспособного адсор-
бированного водорода.

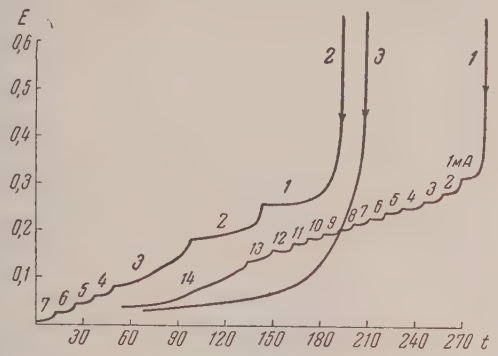


Рис. 4. Поляризационные кривые электровосстановления нитробензола и его производных для: 1 — $C_6H_5NO_2$; 2 — $C_6H_4(NO_2)(OH)$; 3 — $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$

В этом случае появляющийся вначале водород с большой энергией
вязи не реакционноспособен в отношении электровосстановления ука-
анных веществ, и только по мере дальнейшей катодной поляризации,
огда энергия связи адсорбированного водорода снижается, становится
озможным протекание реакции.

Если реакция идет через адсорбированный водород, можно предпола-
ать, что лимитирующей стадией процесса является процесс взаимодейст-
ия органической молекулы с адсорбированным атомом водорода. Тогда
о мере катодной поляризации, приводящей к возрастанию концентрации
дсорбированного водорода, скорость реакции, выражаемая через силу
оляризующего тока, должна возрастать, что и наблюдалось на опыте.

Вообще в отношении скоростей электровосстановления указанных
еществ интерпретация экспериментальных данных оказывается несколь-
о затруднительной, ибо уравнение Тафеля для реакции электровосста-
овления *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина не применимо. И лишь для ни-
робензола в начальной области поляризационной кривой уравнение Та-
еля оправдывается, и коэффициент наклона поляризационной кривой
оставляет 0 120 V.

При дальнейшей поляризации для всех данных веществ наблюдалось
уменьшение скорости процесса, характеризующееся непрерывным изме-
нением потенциала. В случае *n*-нитроанилина процесс электровосстанов-
ления вообще наблюдался в зоне потенциала отрицательнее 0,15 V. В то же
время если сопоставить силу тока для всех указанных веществ при одном
потенциале, то скорость электровосстановления падает в ряду: нитробен-
зол, *n*-нитрофенол, *n*-нитроанилин, что свидетельствует о влиянии функ-
циональных групп на процесс электровосстановления нитробензола. Од-
нако это влияние оказывается обратным в сравнении с тем, которое
наблюдалось при каталитическом восстановлении нитробензола на скелет-
ном никелевом катализаторе [2].

Для доказательства высказанного нами предположения о протекании

реакции электровосстановления нитробензола и его производных чере адсорбированный водород были проведены также следующие опыты.

При достижении при помощи катодной поляризации обратимого водо родного потенциала поляризующий ток выключался, и наблюдалось из менение потенциала во времени. Потенциал в случае всех данных вещест смещался в анодную сторону, причем кривая изменения потенциала в это случае строго повторяла кривую снятия адсорбированного водорода пр введении органического вещества (реакция в адсорбционном слое водо рода). Это обстоятельство является вторым важным аргументом в польз механизма электровосстановления $C_6H_5NO_2$ и его производных чере адсорбированный водород, поскольк ку смещение потенциала в случа электронного механизма восстанов ления было бы мгновенным.

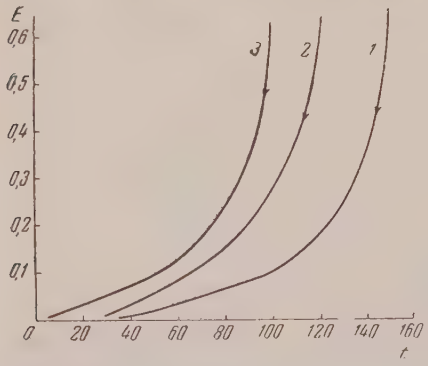


Рис. 5. Кривые электровосстановления органических веществ в слое для: 1 — $C_6H_5NO_2$; 2 — $C_6H_4(NO_2)(OH)$; 3 — $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$

Затем изучалась реакция элек тровосстановления в адсорбционно слое между молекулами адсорбиро ванного вещества и адсорбированны ми атомами водорода, появляющими ся при разряде ионов гидроксония

Этот метод позволяет судить о адсорбционной способности органиче ского вещества и его реакционно способности. Если органическое веще ство реакционноспособно, то количе ство электричества, необходимое дл достижения нуля потенциала, должн быть больше, чем в случае криво заряжения. По количеству электри чества, пошедшего на электровосста новление органического вещества в слое, вычисляется его адсорбционна способность. Опыт проводился следующим образом. В ячейку при потен циале 0,5—0,6 V вводилось 0,1 *мл* вещества. После установления стаци нарного потенциала избыток вещества удалялся в токе азота, электро промывался чистой 0,1 *N* H_2SO_4 и проводилась катодная поляризация д выделения водорода, т. е. электровосстановление органического веществ в слое.

Из экспериментальных данных следует, что реакционная способност по отношению к адсорбированному водороду падает в ряду: нитробензол *n*-нитрофенол и *n*-нитроанилин. В том же ряду уменьшается и адсорбцион ная способность указанных веществ (при расчете на 1 *см*² поверхности $0{,}95 \cdot 10^{14}$ молекул нитробензола, $0{,}62 \cdot 10^{14}$ молекул *n*-нитрофенола $0{,}59 \cdot 10^{14}$ молекул *n*-нитроанилина).

Расчет последней производился по формуле

$$n = \frac{7{,}62 \cdot 6{,}03 \cdot 10^{23}}{96\,500 \cdot 6 \cdot 84700} = 0{,}95 \cdot 10^{14} \text{ молекул}$$

(считая, что восстановление $C_6H_5NO_2$ идет до анилина, согласно реакции $C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$), где 7,62 — количество электричес ства, пошедшее на восстановление $C_6H_5NO_2$ при силе тока в 1 mA в течени 7620 сек.; 96 500 — число Фарадея; 84 700 — поверхность электрода $6{,}03 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро; 6 — число электронов, участвующих реакции электровосстановления.

Отсутствие задержки при постоянном значении потенциала на криво заряжения в присутствии органического вещества в адсорбционном сло для случая всех веществ говорит об отсутствии заметной поверхностно подвижности данных органических веществ.

Как указывалось выше, для всех исследованных веществ в определенной зоне потенциала наблюдалось уменьшение скорости процесса, характеризующееся непрерывным смещением потенциала в отрицательную сторону. Это обстоятельство указывает на усложнение суммарного процесса, что может быть обусловлено либо включением какой-либо параллельной реакции, либо изменением механизма электровосстановления, либо сменой лимитирующей стадии основной реакции.

Дать объяснение этих явлений на основе приведенного экспериментального материала затруднительно, а потому целесообразно вернуться к этому вопросу после рассмотрения опытных данных по влиянию ядов и состава электролита на процесс электровосстановления, что и будет сделано в следующей статье

Выводы

1. Изучалось электровосстановление нитробензола и некоторых его производных с применением, в частности, новых методик.
2. Доказано, что электровосстановление нитробензола, *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина в зоне до обратимого водородного потенциала протекает через адсорбированный водород.
3. Показано, что скорость электровосстановления указанных веществ падает в ряду: нитробензол, *n*-нитрофенол, *n*-нитроанилин.
4. Установлено, что в том же ряду уменьшается адсорбционная способность данных веществ.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
5.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.
2. Сокольский и Шмонина, ДАН, 721, 1951.

ON THE MECHANISM OF THE ELECTROREDUCTION OF NITROBENZENE AND OF SOME OF ITS DERIVATIVES

G. A. Martinyuk and *A. I. Shlygin* (*Moscow*)

Summary

In the present work the mechanism has been investigated of the electroreduction on platinized platinum of nitrobenzene and some of its derivatives in the region up to the reversible hydrogen potential, using new methods. It was shown that over this potential range the electroreduction of nitrobenzene, *p*-nitrophenol and *p*-nitroaniline begins with the adsorbed hydrogen. On further cathodic polarization a decrease in the rate of the process is observed characterized by a steady shift in the potential towards the negative. The rate of electroreduction of the above substances was shown to decrease in the order nitrobenzene, *p*-nitrophenol, *p*-nitroaniline.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДВУХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РАЗЛИЧЕНИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

С. В. Горбачев и Н. И. Гусев

В электрохимии известно несколько методов определения природы по ляризации [1]: 1) по величине энергии активации [2—3]; 2) по зависимо сти энергии активации от потенциала поляризации [3—5]; 3) по величин влияния перемешивания на плотность тока [5]; 4) по методике А. Т. Вагра мяна [6] с применением быстрых измерений токов поляризации.

В настоящей статье предлагается метод установления природы поля ризации, заслуживающий, по нашему мнению, некоторого внимания свое доступностью и применимостью к разнообразным объектам.

Экспериментальная часть

В изучаемом растворе, при одной и той же температуре с электродам из одного материала, проводятся измерения поляризационной криво в двух опытах.

В одном из этих опытов работающий электрод изготовляется в форм плоской спирали с редкими витками, расположенной в горизонтально плоскости перпендикулярно лини ям тока (рис. 1, *а*). В другом опы те работающий электрод изготов ляется в форме плоской пласти ки, расположенной в вертикально плоскости, также перпендикуляр ной линиям тока (рис. 1, *б*).

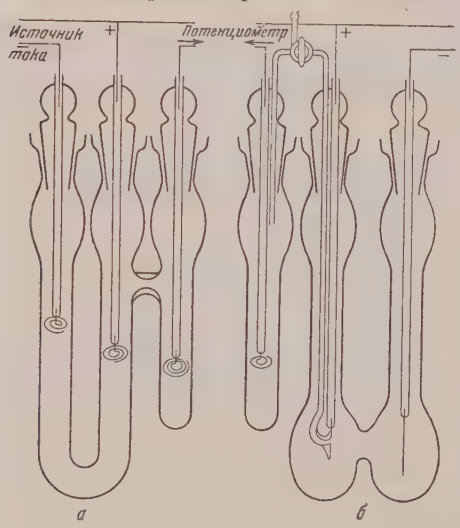


Рис. 1. Электролитическая ячейка

Поляризационные кривые измер лись по обычной схеме с потенциоме ром. Исследовалось анодное раствореня меди. Для изготовления анода, катода электрода сравнения применялась ме ная проволока диаметром 0,78 *мм* Предварительно рабочая поверхност проволоки подвергалась очистке обжиг с и травлением в азотной кислоте, посл чего тщательно промывалась дистилл рованной водой и электролитически по крывалась тонким слоем меди. Эти достигалось удовлетворительное посто янство потенциала равновесия электро дов в применявшихся электролитах. Р бочая поверхность анода 1 *см*². Спирал ный электрод помещался в колен электролизера на 0,5 *см* ниже капил ляра, ведущего к электроду сравнения. Такое расположение анода устраня возможность омических погрешностей при измерениях потенциала поляризуемог электрода.

На результаты измерений потенциала электрода может оказыват влияние относительное положение электрода и капилляра, ведущег к электроду сравнения. Это влияние положения капилляра, ведущег к электроду сравнения, относительно рабочего электрода при разны плотностях тока показано на рис. 2. На оси абсцисс отложены расстояни

т оси капилляра до плоскости спирали. Положительные значения абсциссы соответствуют таким положениям электрода, при которых капилляр, ведущий к электроду сравнения, расположен в пространстве между анодом и катодом.

Отрицательным абсциссам соответствуют положения капилляра не между электродами, а за электродом. Как видно из рис. 2, капилляр не следует располагать между электродами, так как в этом случае к измеряемой величине электродного потенциала прибавляются дополнительные значения, связанные с омическим фактором. Напротив, если капилляр расположен в заэлектродной зоне раствора, его положение практически не влияет на результаты измерений, и омический фактор не оказывает влияния*.

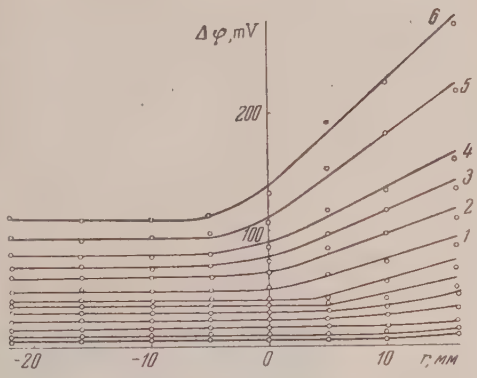


Рис. 2. Зависимость поляризации от положения электрода: *1*—20; *2*—30; *3*—40; *4*—50; *5*—75; *6*—100 mA/*см*²

Воспроизводимость потенциала электрода сравнения проверялась по насыщенному электроду из сульфатов калия и ртути. Результаты были вполне удовлетворительными.

В других опытах электролиз проводился между расположенными вертикально медными электродами в форме пластинок площадью 1 *см*². В качестве электрода сравнения применялся насыщенный электрод из сульфатов калия и ртути. Анодом служила платиновая пластинка в 1 *см*², электро-

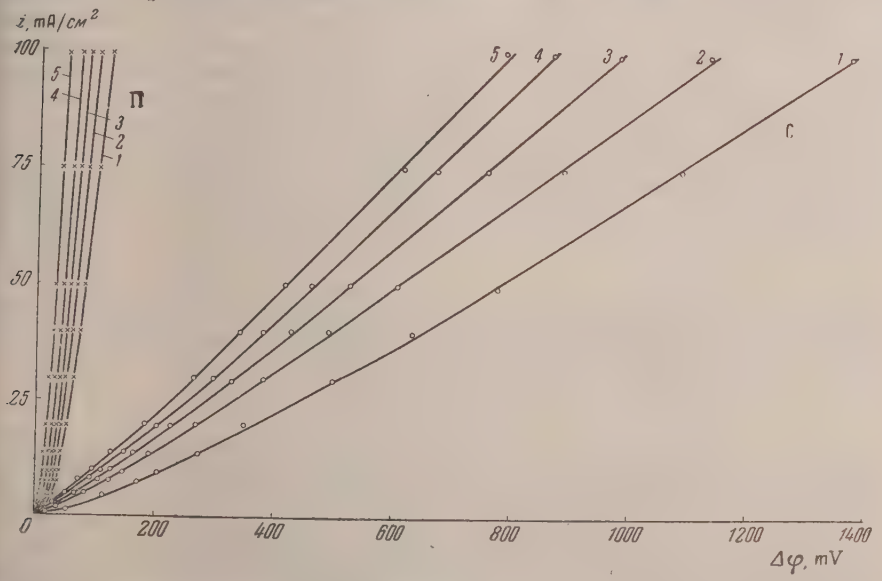


Рис. 3. Влияние температуры на поляризацию в электролите, содержащем 0,05 *M* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: *1*—20; *2*—30; *3*—40; *4*—50; *5*—70°C. *П* — пластинчатый электрод; *С* — спиральный электрод

* Рис. 2 полезен, в частности, тем, что он помогает охарактеризовать особенности методики плоского спирального электрода. Недостаточное понимание этой методики приводит [7] к ошибочным выводам, не заслуживающим подробного обсуждения.

литически покрытая толстым слоем меди. Для подвода ключа от элек рода сравнения служит отверстие в средней части анода. С тыловой ст роны анод заплавляется стеклом. В качестве катода применялась медна пластинка.

Во всех опытах электролитическая ячейка помещалась в термоста типа «ТС-15», температура в котором устанавливалась в интервале от 2 до 70° С, с точностью до ±0,2° С. Плотность тока определялась, как отн шение силы тока к величин видимой поверхности анода.

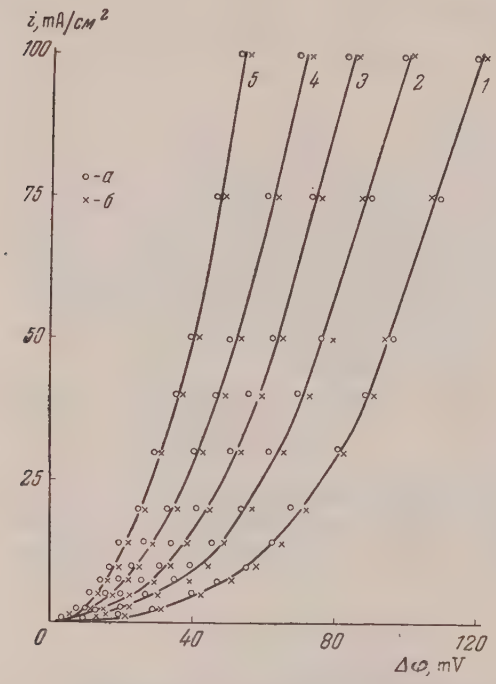


Рис. 4. Влияние температуры на поляризацию в электролите, содержащем 0,05 *M* $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4$ *M* H_2SO_4: *1*—20; *2*—30; *3*—40; *4*—50; *5*—70°С. *а* — данные, полученные при измерении спиральным электродом; *б* — то же пластинчатым электродом

Исследуемые раствор приготовлялись из много кратно перекристаллизова ной соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и хи мически чистой серной ки лоты удельного веса 1,83 *г/см*³.

Результаты и мерений. Измерена по ляризация спирального мед ного анода в растворах 0,05 *M* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 0,05 *M* $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4M$ H_2SO_4. Результаты измерений пред ставлены на рис. 3 (правы кривые) и рис. 4 (*а*). Из поля ризационных кривых видно что анодная поляризаци сильно зависит от темпера туры. С повышением темпе ратуры анодная поляризаци уменьшается как в электроли те, содержащем только серно кислую медь, так и в элек тролите, содержащем $CuSO_4$ и свободную серную кислоту.

Для установления при роды анодной поляризаци при растворении меди нам был выбран метод темпера турного влияния на ско рость электролиза [1—5].

Эффективная энергия активации *A* определяется из опытных данных при соблюдении условия постоянства потенциала поляризации:

$$\lg i_{\Delta\varphi} = \text{const} - \frac{A}{2{,}3\,RT}\,; \quad \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\Delta\varphi} = \frac{A}{RT^2}\,.$$

Для определения величины эффективной энергии активации были построены графики $\lg i = f(1/T)$ при $\Delta\varphi = \text{const}$. Вид соответствующих зависимостей представлен на рис. 5 и 6.

Из рис. 5 видно, что эффективная энергия активации в растворе, содержащем только сернокислую медь, лежит в интервале 4,7—5,7 *ккал/моль*; следовательно, может считаться величиной постоянной в пределах ошибок опыта.

Построив график $A = f(\Delta\varphi)$ (рис. 7, криая *1*), мы видим, что эффективная энергия активации не зависит от потенциала поляризации. Судя по величине эффективной энергии активации и по независимости эффективной энергии активации от потенциала поляризации, анодное растворение

ди в растворе, содержащем сернокислую медь, лимитируется концентрационной поляризацией, т. е. диффузионными процессами.

Из рис. 7 следует, что эффективная энергия активации для раствора, держащего сернокислую медь и свободную серную кислоту, лежит интервале 9,1—11,9 *ккал/моль*.

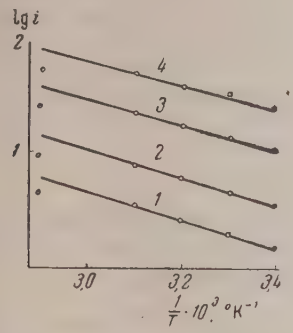


Рис. 5

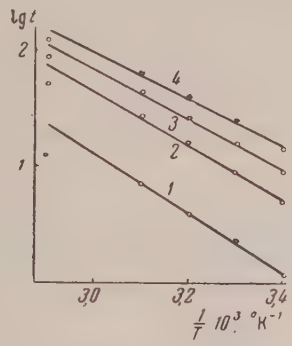


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость lg i от $1/T$ при постоянном потенциале поляризации для раствора 0,05 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (для C электрода): *1*—40; *2*—80; *3*—200; *4*—400 mV

Рис. 6. Зависимость lg i от $1/T$ при постоянном потенциале поляризации для раствора 0,05 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4\ M\ H_2SO_4$ (для C и $П$ электродов); *1*—20; *2*—40; *3*—50; *4*—60 mV

Рис. 7 (кривая *2*) показывает, что эффективная энергия активации зависит от потенциала поляризации, уменьшаясь с 11,9 до 9,1 *ккал/моль* ри увеличении потенциала поляризации от 20 до 60 mV.

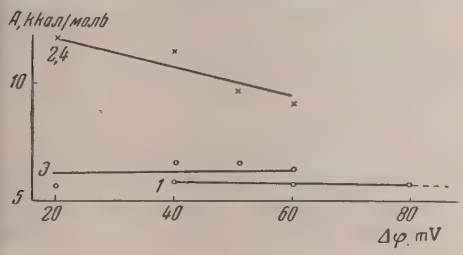


Рис. 7

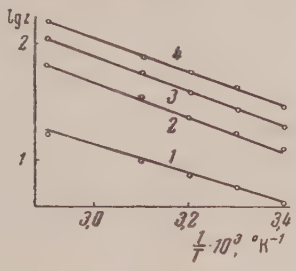


Рис. 8

ис. 7. Зависимость энергии активации от потенциала: *1—3*— для 0,05 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, *2* и *4* — для 0,05 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4M\ H_2SO_4$

ис. 8. Зависимость lg i от $1/T$ при постоянном потенциале поляризации для раствора 0,05 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (для $П$ электрода); *1*—20; *2*—40; *3*—50; *4*—60 mV

Как порядок значений эффективной энергии активации, так и ее зависимость от потенциала поляризации свидетельствует о том, что анодное растворение меди в растворе, содержащем сернокислую медь и свободную серную кислоту, лимитируется химической поляризацией.

Результаты измерений поляризации медного пластинчатого анода растворах 0,05 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 0,05 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4M H_2SO_4$ представлены на рис. 3 (левые кривые) и рис. 4(*б*). Как и в первом случае, анодная поляризация зависит от температуры. С повышением температуры анодная поляризация сильно уменьшается в обоих электролитах.

Из рис. 8 видно, что для раствора, содержащего сернокислую медь, значения эффективной энергии активации колеблются в пределе от 5,9 до 6,6 *ккал/моль*.

Из рис. 7 (кривая *3*) следует, что энергия активации от потенциа поляризации практически не зависит. Следовательно, и при пластинчат аноде анодное растворение меди в растворе, содержащем сернокисл медь, лимитируется концентрационной поляризацией, т. е. процесса миграции и диффузии.

В случае раствора, содержащего сернокислую медь и свободную с ную кислоту, эффективная энергия активации при увеличении пот циала поляризации с 20 до 60 mV уменьшается от 11,9 до 9,1 *ккал/м* (рис. 6 и 7, кривая *4*). Следовательно, как и в случае спирального эле рода, анодное растворение меди в растворе, содержащем сернокислую м и свободную серную кислоту, лимитируется химической поляризаци

Обсуждение результатов

Сопоставляя результаты измерений с различными анодами, мы за чаем, что в случае концентрационной поляризации имеются большие личественные расхождения в значениях поляризации. Это весьма нагляд видно на рис. 3.

При химической же поляризации и в случае горизонтально распо женного спирального анода, и в случае вертикально расположенного п стинчатого анода поляризация в пределах ошибок опыта одинакова. обстоятельство наглядно видно из рис. 4 (*а* и *б*).

Нам представляется, что эти факты можно объяснить следующим разом. В случае пластинчатого анода создаются значительные конвекци ные потоки жидкости. Интенсивные конвекционные потоки около ан приводят к быстрому обновлению раствора и, как следствие, вызыва уменьшение поляризации. В случае же спирального анода конвекцион потоки жидкости относительно малы. Это приводит к медленному обн лению раствора у электрода и, как следствие, к возрастанию поляризац Естественно, что там, где проявляется концентрационная поляризац где играет роль перемешивание, в случае пластинчатого анода поляри ция будет меньше, а в случае спирального анода — больше. В тех же с чаях, когда перемешивание не влияет на процесс электролиза, где, сле вательно, доминирует химическая поляризация, величина последней пр тически не зависит от вида анода.

Изложенное позволяет сделать вывод, что, применяя два различн электрода,— в форме расположенной горизонтально спирали и в фо расположенной вертикально пластинки,— можно установить харак поляризации и отличить концентрационную поляризацию от химическ

Выводы

1. Исследована поляризация при анодном растворении меди в раств $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и в растворе той же соли с большой добавкой серной кис ты. Измерения проводились параллельно с медным анодом в виде гориз тальной редкой спирали и в виде вертикальной пластинки.

2. Установлено, что при лимитирующем значении химической по ризации результаты измерений на двух указанных электродах да совпадающие величины поляризации.

3. При лимитирующем значении концентрационной поляризации личины поляризации на указанных электродах сильно расходятся. Инт сивная конвекция у вертикального плоского электрода в этом слу сильно снижает поляризацию.

Указанное позволяет использовать метод двух электродов для раз чения концентрационной и химической поляризации.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
14.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 883, 1950.
. Е. А. Старостенко и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 624, 787, 802, 1952.
. Н. П. Жук и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
. Р. М. Васенин и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 27, 261, 1953; 28, 135, 1795, 1922, 1928, 2156, 1954.
. А. В. Измайлов и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951; 26, 296, 399, 1952; 28, 229, 1529, 1954.
. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, М., 1950.
А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Методы исследования процессов электроосаждения металлов, Изд-во АН СССР, М., 1955.
. О. С. Ксенжек, Журн. физ. химии, 30, 2812, 1956.

HE APPLICATION OF THE DUAL ELECTRODE METHOD TO DIFFERENTIATE BETWEEN CONCENTRATION AND CHEMICAL POLARIZATION

S. V. Gorbachev and *N. I. Gusev* (*Moscow*)

Summary

The polarization during the anodic dissolution of copper in a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ solution d in a solution of this salt with the addition of sulfuric acid has been investigated.

Measurements were made concurrently with the copper anode in the form of a horital widely spaced spiral and in the form of a vertical plate.

In the case when chemical polarization is the limiting factor, the results of meaements on the two electrodes lead to coinciding polarization values.

In the case when concentration polarization is the limiting factor the values for the arization for both electrodes greatly diverge. In that case the intensive convection at vertical plate electrode considerably lowers the polarization. This permits the use of s method in discriminating between concentration and chemical polarization.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТ

I. ЗАВИСИМОСТЬ КИСЛОТНОСТИ СИСТЕМЫ H_2SO_4—HSO_3Cl ОТ ТЕМПЕРАТУ

В. А. Пальм

Нами уже были изложены некоторые результаты измерений функц кислотности системы H_2SO_4 — HSO_3Cl, выполненных при 20° С [1]. В зультате этих измерений было установлено, что хлорсульфоновая кисло является мощным кислотным катализатором, что было подтвержде исследованием кинетики реакции хлорирования *n*-фенилуретилансульф кислоты в смесях H_2SO_4 и HSO_3Cl [2]. Однако знание численных зна ний функции кислотности H_0 только при одной температуре недостаточ для исследования кислотно-каталитической реакции при различных те пературах.

Опубликованные А. М. Гельбштейном, Г. Г. Щегловой и М. И. Тем ным [3] данные о зависимости от температуры значений pK_a ряда инди торов, а также кислотности некоторых систем, позволяют нам постро шкалу абсолютных значений функции кислотности системы H_2SO_4 HSO_3Cl при различных температурах.

Экспериментальная часть

100%-ная серная кислота приготовлялась приближенно путем титрования разб ленного олеума 90% H_2SO_4 до прекращения образования «дыма» при осторожном вду нии воздуха в склянку для титрования через трубку, конец которой на несколько м лиметров не доходил до поверхности титруемого олеума [4]. Используя полученную сле титрования кислоту в качестве растворителя, измеряли коэффициент поглоще ε *n*-нитротолуола на длине волны в 372, 5 mμ. Пользуясь графиком зависимост от процентного содержания H_2SO_4, построенным по данным Бранда [5], по найден му значению ε определяли концентрацию кислоты, полученной после титрован с точностью ±0,01%, а также концентрацию исходного олеума. Добавляя рассчитан количество последнего к полученной после титрования кислоте, приготавлива 100%-ную серную кислоту с точностью в содержании H_2SO_4 ± 0,01%. Последняя п верялась путем измерения коэффициента поглощения *n*-нитротолуола *.

Хлорсульфоновая кислота очищалась перегонкой. Отбиралась фракция, кипя в пределах от 156 до 159° С.

Индикаторы *n*-нитротолуол и *n*-нитрохлорбензол очищались путем повтор кристаллизации, первый — из смеси воды и спирта, второй — из спирта.

Спектральные измерения производились на спектрофотометре СФ-4. Использо лись разборные цилиндрические кюветы, снабженные пришлифованными боковыми бусами и кварцевыми окошками. Навеска раствора индикатора (10—20 *мг*) в 100% H_2S с концентрацией порядка 0,01 *моль/кг* бралась в обрезок капилляра, помещенного одно из окошек кюветы. После этого кювета собиралась в массивный медный кюве держатель, снабженный рубашкой для пропускания воды из ультратермостата. Комп сационная кювета собиралась в другой такой же кюветодержатель. Наполнение кю исследуемой смесью H_2SO_4 и HSO_3Cl производилось непосредственно перед опыт через боковые тубусы кювет путем выжимания содержимого из небольшой склян через изогнутый капилляр при помощи резиновой груши.

Температура поддерживалась с точностью в пределах ±0,1° С путем нагнетан воды из ультратермостата через рубашки кюветодержателей.

Измерялась оптическая плотность *n*-нитрохлорбензола, растворенного в 100% с ной кислоте и в различных смесях H_2SO_4 и HSO_3Cl, содержащих HSO_3Cl до 90 мол. Измерения с каждым раствором производились при разных температурах, причем пос поднятия температуры примерно до 60° С проверялась воспроизводимость оптическ плотности при 20° С.

---

* Поскольку *n*-нитротолуол относительно быстро сульфирует в 100% H_2S раствор для спектрофотометрирования приготовлялся непосредственно перед кажд измерением [7].

Результаты измерений. Поскольку шкала абсолютных значений функции кислотности для системы H_2O — H_2SO_4, полученная в работе [3], несколько отличается от шкалы, полученной Гамметом [6], приведенные ниже цифры для 20° С будут отличаться от опубликованных нами ранее [1].

Таблица 1

Концентрация HSO_3Cl, мол. %	Температура, °С	$\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$	Концентрация HSO_3Cl, мол. %	Температура, °С	$\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$
0	20,0	+0,60	55	14,5	—0,41
	27,0	+0,61		20,0	—0,37
	39,0	+0,62		27,0	—0,34
				35,0	—0,26
				50,0	—0,20
10	14,3	+0,21			
	22,4	+0,28		65,0	—0,05
	35,6	+0,30			
	50,2	+0,35	81	9,0	—0,82
	64,6	+0,37		22,0	—0,74
				36,4	—0,62
30	12,3	—0,08		49,5	—0,55
	21,3	—0,04		65,0	—0,45
	35,0	+0,02			
	49,4	+0,10	90	13,0	—0,96
	65,2	+0,16		21,3	—0,89
				35,1	—0,81
				50,2	—0,72
				65,0	—0,57

В табл. 1 приведены полученные нами значения $\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ для индикатора *n*-нитрохлорбензол в различных смесях H_2SO_4 и HSO_3Cl. Эта величина вычислена из данных измерения спектров поглощения указанного индикатора в соответствующих смесях H_2SO_4 и HSO_3Cl, как это нами уже было описано [1]. Линейная зависимость $\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ от $\frac{1}{T}$ соблюдается удовлетворительно (рис. 1)

Таблица 2

Изменение энергии передачи протона ΔU_{H^+} от среды к *n*-нитрохлобензола с концентрациями HSO_3Cl

Концентрация HSO_3Cl, мол. %	Энергия передачи протона ΔU_{H^+}, *кал/моль*
0	—500
10	—1100
30	—2000
55	—2700
81	—3000
90	—3000

В 100% H_2SO_4 функция кислотности, если воспользоваться данными работы [3], подчиняется уравнению

$$H_0 = -\frac{6045}{4{,}574\,T} - \frac{28{,}23}{4{,}574}\,. \qquad (1)$$

Значения $\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ при разных температурах для *n*-нитрохлорбензола в этой среде даются выражением:

$$\lg \frac{[B]}{[BH^+]} = -\frac{500}{4{,}574\,T} + \frac{4{,}46}{4{,}574}\,.$$

Следовательно, основность этого вещества характеризуется уравнением

$$pK_a = -\frac{5540}{4{,}574\,T} - \frac{32{,}70}{4{,}574}\,. \qquad (2)$$

Наклон прямых зависимости $\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ от $\frac{1}{T}$ при разных концентрациях HSO_3Cl не одинаковый (рис. 1). Это указывает на зависимости энергии передачи протона от среды к индикатору от состава смесей H_2SO_4 и HSO_3Cl. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Графически на основании данных, приведенных в табл. 2, могут бы найдены значения $\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$ для тех концентраций HSO_3Cl, при котор измерения величины $\frac{[B]}{[BH^+]}$ были произведены лишь при 20° С.

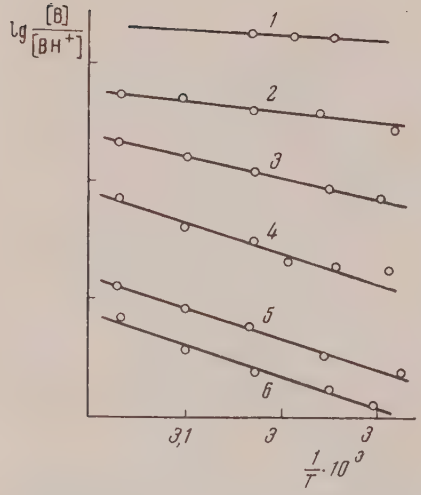


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{B}{[BH^+]}$ от $\frac{1}{T}$ для *n*-нитрохлорбензола при различных концентрациях HSO_3Cl (мол.%): *1* — 0; *2* — 10; *3* — 30; *4* — 55; *5* — 81; *6*—90

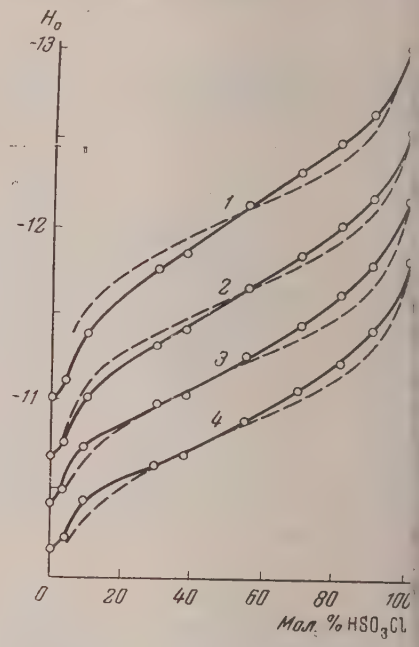


Рис. 2

Рис. 2. Функция кислотности систем H_2SO_4—HSO_3Cl при различных температ рах: *1*—0; *2*—20; *3*—40 и *4*—60°С. Точки экспериментальные кривые, пунктирн кривые вычислены по формуле (8)

В табл. 3 и на рис. 2 приведены абсолютные значения функции кисло ности H_0 системы H_2SO_4— HSO_3Cl при разных температурах, вычисленны по формуле:

$$H_0 = pK_a + \lg \frac{[B]}{[BH^+]},$$

где pK_a дается выражением (2). Значение H_0 в чистой HSO_3Cl при 20° взято из [1], с введением поправки, указанной выше. Данные для друг

Таблица 3

Концентрация HSO_3Cl, моль %	H_0, °С			
	0	20	40	60
0	—11,01	—10,68	—10,41	—10,14
4	—11,10	—10,77	—10,49	—10,21
10	—11,38	—11,02	—10,73	—10,43
30	—11,74	—11,32	—10,98	—10,64
38	—11,84	—11,41	—11,05	—10,69
55	—12,12	—11,66	—11,27	—10,90
70	—12,31	—11,85	—11,46	—11,09
81	—12,50	—12,03	—11,63	—11,25
90	—12,66	—12,20	—11,80	—11,43
100	(—13,04)	—12,57	(—12,18)	(—11,81)

ператур вычислены, исходя из предположения о постоянстве ΔU_{H^+}, иная от 80 до 100 мол.% HSO_3Cl (табл. 2).

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, кислотность системы SO_4 — H_2SO_3Cl убывает с повышением температуры.

Обсуждение результатов

В целях интерпретации полученных данных необходимо касаться некоторых общих вопросов теории функции кислотности. Рассмотрим, от каких величин зависят значения функции кислотности в какой-либо чистой протонной кислоте и в смеси протонной кислоты с основанием.

Численное значение функции кислотности дается известным уравнением Гаммета:

$$H_0 = pK_{aB} + \lg \frac{[B]}{[BH^+]}, \quad (3)$$

где K_{aB} — константа основности основания B, растворенного в данной среде.

Учитывая, что любая протонная кислота является одновременно и основанием, что подтверждается явлением автопротолиза, мы можем написать уравнение (3) следующим образом:

$$H_0 = pK_{a\,AH} + \lg \frac{[AH]}{[AH_2^+]}, \quad (4)$$

где $K_{a\,AH}$ — константа основности кислоты AH.

При этом предполагается, что для кислоты AH выполняется условие, приближенно справедливое для других оснований:

$$\frac{f_{AH}}{f_{AH_2^+}} = \frac{f_{B_1}}{f_{B_1H^+}} = \frac{f_{B_2}}{f_{B_2H^+}} = \ldots$$

Функция кислотности любой системы может быть выражена также через константу кислотности K_{AH} какой-либо кислоты AH, содержащейся в этой системе, следующим образом:

$$H_0 = pK_{AH} - \lg \frac{[AH]}{[A^-]} - \lg \frac{f^2_{AH}}{f_{A^-} f_{AH_2^+}}, \quad (5)$$

где f_{AH}, f_{A^-} и $f_{AH_2^+}$ — соответствующие коэффициенты активности.

Выражения типа (5) использовались в целях вычисления функции кислотности Брандом [7], Депо и Тафтом [8], М. И. Винником, Р. Н. Кругловым и Н. М. Чирковым [9].

Комбинируя уравнения (4) и (5), получим для чистой кислоты AH:

$$H_0 = \frac{1}{2}\left(pK_{a\,AH} + pK_{AH} - \lg \frac{f^2_{AH}}{f_{A^-} f_{AH_2^+}}\right). \quad (6)$$

Следовательно, значение функции кислотности чистой кислоты AH определяется как константой кислотности, так и константой основности этой кислоты.

Нетрудно показать, что константа автопротолиза кислоты равна

$$pK^a_{AH} = pK_{AH} - pK_{a\,AH}. \quad (7)$$

Рассмотрим теперь смесь кислоты AH с основанием CH, являющимся более слабой кислотой, чем AH. Примем, что вещество CH не является

по отношению к кислоте АН сильным основанием. При этом приходит учитывать кислотно-основное взаимодействие АН и СН и автопротол АН (кислотностью СН пока пренебрегаем). Пользуясь соотношения типа (3), (4) и (5), путем несложных вычислений получим

$$H_0 = \frac{1}{2}\left(\mathrm{pK}_{a\,\mathrm{CH}} + \mathrm{pK}_{\mathrm{AH}} - \lg\frac{f_{\mathrm{AH}} f_{\mathrm{CH}}}{f_{\mathrm{A}^-} f_{\mathrm{CH}_2^+}}\right) + \frac{1}{2}\lg\frac{[\mathrm{CH}]}{[\mathrm{AH}]} +$$

$$+ \frac{1}{2}\lg\left[1 + \frac{[\mathrm{AH}]}{[\mathrm{CH}]}\,10^{(\mathrm{pK}_{a\,\mathrm{AH}} - \mathrm{pK}_{a\,\mathrm{CH}})}\right].$$

Если СН является достаточно сильным (но не нацело ионизованны основанием по отношению к АН, то [СН] и [АН] не могут быть прира нены к стехиометрическим концентрациям $[\mathrm{CH}]_0$ и $[\mathrm{AH}]_0$. В этом случ нужно пользоваться значениями

$$[\mathrm{CH}] = [\mathrm{CH}]_0 - [\mathrm{CH}_2^+],$$

$$[\mathrm{AH}] = [\mathrm{AH}]_0 - [\mathrm{CH}_2^+],$$

где $[\mathrm{CH}_2^+]$ вычисляется по формуле:

$$[\mathrm{CH}_2^+] = \frac{-([\mathrm{CH}]_0 + [\mathrm{AH}]_0) + \sqrt{([\mathrm{CH}]_0 + [\mathrm{AH}]_0)^2 + 4(m-1)[\mathrm{CH}]_0[\mathrm{AH}]_0}}{2(m-1)}, \quad (9)$$

где

$$\lg m = \mathrm{pK}_{\mathrm{AH}} - \mathrm{pK}_{a\,\mathrm{CH}} - \lg\frac{f_{\mathrm{AH}} f_{\mathrm{CH}}}{f_{\mathrm{A}^-} f_{\mathrm{CH}_2^+}}.$$

Вблизи 100%-ной кислоты СН, где кислотными свойствами СН уже пр небречь нельзя, для расчета функции кислотности по формуле (8) правую часть последней необходимо добавить слагаемое

$$-\frac{1}{2}\lg\left[1 + \frac{[\mathrm{CH}]}{[\mathrm{AH}]}\,10^{(\mathrm{pK}_{\mathrm{AH}} - \mathrm{pK}_{\mathrm{CH}})}\,\frac{f_{\mathrm{A}^-} f_{\mathrm{CH}}}{f_{\mathrm{AH}} f_{\mathrm{C}^-}}\right].$$

Из выражения (8) следует, что в случае эквимолекулярной смеси С и АН, когда $[\mathrm{CH}]_0 = [\mathrm{AH}]_0 = 50$ мол.%, мы имеем

$$H_0 = \frac{1}{2}\lg\left(\mathrm{pK}_{\mathrm{AH}} + \mathrm{pK}_{a\,\mathrm{CH}} - \lg\frac{f_{\mathrm{AH}} f_{\mathrm{CH}}}{f_{\mathrm{A}^-} f_{\mathrm{CH}_2^+}}\right). \quad (10)$$

В случае изучаемой нами системы в качестве кислоты АН мы имее HSO_3Cl, в качестве основания СН — H_2SO_4.

Пользуясь формулой (10), можно по экспериментальным данным вы числить $\mathrm{pK}_{\mathrm{HSO_3Cl}}$, если известно значение $\mathrm{pK}_{a\,\mathrm{H_2SO_4}}$. Последняя величин может быть найдена, исходя из значения H_0 в 100% H_2SO_4 и величин $\mathrm{pK}_{\mathrm{H_2SO_4}}$.

Константа кислотности серной кислоты может быть вычислена путе подстановки экспериментальных данных о ходе функции кислотности системе $H_2O - H_2SO_4$ [3] в выражение (5), принимая, что $[\mathrm{AH}] = [H_2SO_4]_0 - [H_2O]_0$ и $[\mathrm{A}^-] = [H_2O]_0$. Соответствующий расчет приводит к следую щему результату

$$\mathrm{pK}^{20^\circ}_{\mathrm{H_2SO_4}} = -8{,}58; \quad \mathrm{pK}^{80^\circ}_{\mathrm{H_2SO_4}} = -8{,}00.$$

Следовательно,

$$\mathrm{pK}_{\mathrm{H_2SO_4}} = -\frac{4570}{4{,}574\,T} - \frac{23{,}70}{4{,}574}.$$

ставляя это значение $pK_{H_2SO_4}$ и H_0 для 100% H_2SO_4 из (1) в выра-ие (6), получим*

$$pK_{a\,H_2SO_4} = -\frac{7520}{4{,}574\,T} - \frac{32{,}76}{4{,}574}.$$

Пользуясь значением $pK_{H_2SO_4}$, данными о величине H_0 в серной кис-е, содержащей 50 мол.% H_2SO_4 и 50 мол.% H_2O, путем подста-ки этих данных в выражение (10) получим характеристику основно-воды в концентрированной серной оте:

$$pK_{a\,H_2O} = -\frac{3390}{4{,}574\,T} - \frac{21{,}76}{4{,}574}.$$

Заметим, что $pK_{a\,H_2O}$ для чистой во-вычисленное из значения pH раз-ленных водных растворов, имеет со-ленно другое значение — $pK_{a\,H_2O}$ = – 1,74.

Пользуясь приведенными значения-$pK_{H_2SO_4}$, $pK_{a\,H_2SO_4}$ и $pK_{a\,H_2O}$, можно льшой точностью вычислить функ-кислотности системы $H_2O - H_2SO_4$ нтервале концентрации H_2SO_4 от 50 100 мол.%, с учетом автопрото-а серной кислоты вблизи 100% O_4. Сравнение результатов расчета экспериментальными данными [3] ведено на рис. 3.

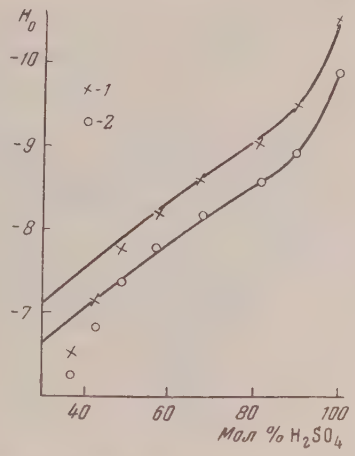


Рис. 3. Функция кислотности системы H_2O—H_2SO_4. Сплошные кривые построены по данным расчета. *1* и *2*—экспериментальные точки при 20 и 80°С соответственно [3]

Зная величину $pK_{a\,H_2SO_4}$, мы мо-, исходя из приведенных выше экспе-ентальных данных, легко вычислить станту кислотности хлорсульфоновой лоты. Подставляя в формулу (10) значения H_0 для эквимолекулярной си H_2SO_4 и HSO_3Cl и $pK_{a\,H_2SO_4}$, мы получим для константы кислот-ти хлорсульфоновой кислоты следующее выражение:

$$pK_{HSO_3Cl} = -\frac{9580}{4{,}574\,T} - \frac{15{,}05}{4{,}574}.$$

Пользуясь этим значением pK_{HSO_3Cl}, данными о величине H_0 чистой O_3Cl, путем подстановки их в формулу (6) для константы основности рсульфоновой кислоты получаем следующее выражение:

$$pK_{a\,HSO_3Cl} = -\frac{7980}{4{,}574\,T} - \frac{40{,}55}{4{,}574}.$$

Пользуясь формулой (7), можно вычислить и константу автопротолиза рсульфоновой кислоты:

$$pK^{a}_{HSO_3Cl} = -\frac{1600}{4{,}574\,T} + \frac{25{,}50}{4{,}574}.$$

Зная величины pK_{HSO_3Cl}, $pK_{a\,HSO_3Cl}$ и $pK_{a\,H_2SO_4}$, мы можем вычислить кцию кислотности системы $H_2SO_4 - HSO_3Cl$. Учитывая, что H_2SO_4 $^{20°}$ = — 12,72) является по отношению к хлорсульфоновой кислоте $^{\circ}$ = — 12,57) довольно сильным основанием, необходимо учесть умень-ие истинных концентраций H_2SO_4 и HSO_3Cl за счет ионизации.

* При всех расчетах пренебрежено зависимостью от состава данной системы вхо-их в формулы отношений коэффициентов активностей.

При расчете функции кислотности системы $H_2SO_4 — HSO_3Cl$ воспол зуемся формулами (8) и (9), подставляя в них указанные величи pK_{HSO_3Cl}, $pK_{a\,HSO_3Cl}$ и $pK_{a\,H_2SO_4}$. Сравнение результатов такого расчета экспериментальными данными приведено на рис. 2. Рассчитанные вел чины H_0 отличаются от экспериментальных данных не более чем 0,12 единицы шкалы. Наблюдаемые отклонения от эксперименталь ных данных обусловлены, видимо, тем, что изменениями в величи $\frac{f_{H_2SO_4}\, f_{HSO_3Cl}}{f_{H_2SO_4^+}\, f_{SO_3Cl^-}}$ мы при расчете пренебрегали.

Следовательно, в то время как расчет функции кислотности систе $H_2SO_4 — H_2O$ без учета изменения отношения коэффициентов активност возможен лишь при концентрациях H_2SO_4 выше 50 мол.%, аналогичн расчет для системы $H_2SO_4 — HSO_3Cl$ может быть произведен с доволь большой точностью при любом соотношении этих компонентов. Это го рит о том, что взаимодействие между H_2SO_4 и HSO_3Cl, кроме кислот основного равновесия, является небольшим.

Что касается H_2O и H_2SO_4, то они образуют друг с другом несколь химических соединений, которые, строго говоря, должны обладать каж своей собственной характеристикой кислотности и основности. Форма но это находит свое выражение в сильной зависимости величи $f_{H_2SO_4}\, f_{H_2O}/f_{HSO_4^-} f_{H_2O^+}$ от соотношения концентраций H_2SO_4 и H_2O в оп деленном промежутке изменения концентрации H_2SO_4 (от 5 до 50 мол.%

В табл. 4 приведена сводка данных, характеризующих основности кислотности веществ, упоминавшихся выше. Через ΔU_0 и ΔS_0 обозначе соответствующие значения изменений внутренней энергии и энтроп

Таблица

Вещество	Основность $K_a = e^{\Delta S/R}\, e^{-\Delta U_0/RT}$			Кислотность $K_{AH} = e^{\Delta S_0/R}\, e^{-\Delta U_0/RT}$		
	ΔU_0, *кал*	ΔS_0, *кал/град*	pK_a при 20°C	ΔU_0, *кал*	ΔS_0, *кал/град*	pK_{AH} при 20°C
n-Нитрохлорбензол	—5540	32,70	—11,28	—	—	—
H_2SO_4	—7520	32,76	—12,72	—4570	23,70	— 8,5
HSO_3Cl	—7980	40,55	—14,82	—9580	15,05	—10,4
H_2O в концентр. H_2SO_4	—3390	21,76	—7,28	—	—	—

Выводы

1. Определена зависимость от температуры константы основно *n*-нитрохлорбензола и измерена функция кислотности системы H_2SO_4 HSO_3Cl при различных температурах.

2. Вычислены значения констант основности и кислотности для H_2S и HSO_3Cl при различных температурах.

3. Произведен расчет функции кислотности системы $H_2SO_4 — HSC$ при различных температурах.

Тартуский государственный университет

Поступила 16.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пальм, ДАН, 108, 270, 1956.
2. В. А. Пальм, ДАН, 108, 487, 1956.
3. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, ДАН, 107, 1956.
4. J. C. D. Brand, Journ. Chem. Soc., 585, 1946.

J. C. D. Brand, W. C. Horning, M. B. Thornley, Journ. Chem. Soc., 1374, 1952.
Louis P. Hammet, Aldem J. Deyrup, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 279, 1932.
J. C. D. Brand, Journ. Chem. Soc., 997, 1950.
N. C. Deno, R. F. Taft, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 244, 1955.
М. И. Винник, Р. Н. Круглов и Н. М. Чирков, Журн. физ. химии, 30, 827, 1956.

A STUDY OF THE ACIDITY OF CHLOROSULFONIC ACID

II. THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE SYSTEM H_2SO_4-HSO_3Cl

V. A. Pal'm (*Tartu*)

Summary

The temperature dependence of the basicity constant of *p*-nitrochlorobenzene has en determined and the acidity function of the system H_2SO_4-HSO_3Cl has been easured at different temperatures.

The acidity and basicity constants for H_2SO_4 and HSO_3Cl have been calculated at fferent temperatures.

The acidity function has been computed for the system H_2SO_4-HSO_3Cl at various mperatures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

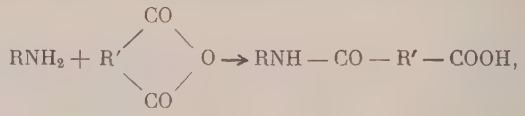
РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТ

X. МЕТОД СОСТАВЛЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ПРИ СПЛАВЛЕНИИ КОТОРЫХ ВОЗМОЖНЫ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

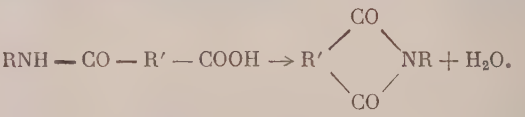
М. Х. Глузман

Для изучения доли участия жидких фаз в реакциях между твердыі органическими веществами необходимо знать температуры плавлені эвтектик исследуемой системы. Обычно для этой цели удобно пользоваті разработанным нами методом контактного плавления кристаллов [1—2

Однако, если компоненты системы заметно сублимируют, определение температ плавления этим способом становится ненадежным ввиду того, что поле зрения пло просматривается через микроскоп. В таких случаях приходится составлять диаграмм состояния системы, а это требует затраты большого времени и значительных количес веществ и не всегда ведет к цели. Если при сплавлении компонентов взаимодействующ системы имеют место реакции, идущие параллельно или последовательно, то систе становится многокомпонентной и неравновесной. Например, при взаимодействии тве дых ангидридов двухосновных кислот и аминов образуются N-ариламиновые кисло [3,4]:



которые при дальнейшем нагревании циклизуются, переходя в соответствующие им ды:



Метод составления диаграмм состояния таких систем, по Курнакову, здесь не прим ним, так как после сплавления компонентов мы будем иметь смесь ангидрида, амин N-ариламиновой кислоты, имида и воды вместо нужной системы, состоящей из перві трех веществ. Непригоден также метод составления диаграмм состояния по кривым н гревания, так как при нагревании смеси твердых реагентов имеют место заметн экзотермические эффекты, начинающиеся как раз в точках фазовых превращени вследствие чего при наблюдении температурных изменений могут скрадываться пре шествующие самопроизвольному выделению тепла температурные остановки или п нижения, связанные с появлением эвтектик. Другие способы составления диаграмм с стояния, Рейнбольдта [5], Гринаковского и Адаманис [6] тоже не приспособлены д систем, в которых имеют место последовательные реакции, так как для достижения о нородности вещества прогреваются выше температур плавления.

Внеся в метод Рейнбольдта два видоизменения, мы сделали его приго ным для составления диаграмм состояния систем ангидрид—амин. Во-пе вых, вместо сплавления компонентов мы вели наблюдение за таянием плавлением интимной смеси твердых порошкообразных веществ. Во-вт рых, учитывая, что в некоторых составах, имеющих т. пл., близкие к т. п соответствующих низкоплавких эвтектик, нагревание до столь невысоки температур может не вести к реакции между твердыми веществами, м наблюдали «таяние — плавление» не только в системах ангидрид — ами

также и в системах N-ариламиновая кислота — ангидрид и N-ариламиновая кислота — амин. Получаемые таким способом точки таяния хорошо ложатся на эвтектические горизонтали, а точки плавления создают плавные линии ликвидуса.

Экспериментальная часть

Видоизмененный нами метод Рейнбольдта заключается в следующем: в маленькой пробирке отвешивают на аналитических весах несколько дециграммов или, если работать по микрометоду, несколько сантиграммов смеси желаемого состава N-ариламиновой кислоты и исходного компонента, ангидрида или амина, и тщательно растирают в течение 30—40 мин. В широкий капилляр со вставленной в него тонкой стеклянной палочкой помещают хорошо измельченную однородную смесь реагентов так, чтобы высота слоя достигала 3—4 *мм*, и вставляют капилляр либо в обычный прибор типа Сиволобова, либо в прибор, изображенный на рис. 1. Последний гораздо удобнее тем, что имеется легкий доступ к капилляру и вставленной в него мешалке. Кроме того, возможно одновременное наблюдение за двумя капиллярами.

Рис. 1. Прибор для определения температур таяния и плавления по Рейнбольдту

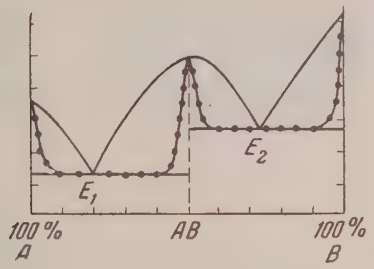


Рис. 2. Диаграмма «таяния — плавления» по Рейнбольдту

Для составов, имеющих высокие температуры плавления, при которых возможна заметная сублимация одного из веществ, приходится отказываться от мешалки и производить определение в запаянном капилляре.

Прибор для определения температур плавления нагревают так, чтобы температура поднималась со скоростью 1—2° в минуту, и в проходящем свете наблюдают за появлением в веществе увлажнения. Температуру, при которой появляется это увлажнение, Рейнбольдт называет точкой таяния. Она отвечает температуре плавления эвтектики определяемой двойной системы, поэтому «таяние» должно наблюдаться при одинаковой температуре для всех составов, лежащих на одной линии ликвидуса. Иначе говоря, по замыслу все точки таяния должны ложиться на две эвтектические горизонтали, однако это соблюдается лишь для смесей, богатых эвтектическим раствором. Смеси же, расположенные вблизи чистых компонентов, содержат так мало эвтектического раствора, что таяние замечается позже, и точки таянья перемещаются ближе к температурам плавления (рис. 2).

При дальнейшем нагревании капилляра можно последовательно наблюдать следующие этапы: вначале наступает размягчение смеси, затем идет спекание ее, и, наконец, появляется мутная жидкость с плавающим в ней кристаллом. Уже после размягчения содержимого капилляра уменьшают скорость нагрева до 0,5—0,3° в минуту и при постоянном помешивании смеси палочкой отмечают момент исчезновения последнего кристалла, который принимают за точку плавления смеси данного состава. По точкам плавления строятся обе линии ликвидуса.

Для составления диаграмм «таяния — плавления» мы готовили 20 смесей с интервалом в 5%, а для уточнения температур плавления эвтектик составлялись смеси, различающиеся по содержанию компонентов на 1—0,5%.

Нужные для исследования фталаминовые и сукцинаминовые кислоты получены по разработанному нами методу путем спекания твердых ангидридов и аминов и последующей очистки переосаждением из щелочных растворов и кристаллизацией из органических растворителей [3,4].

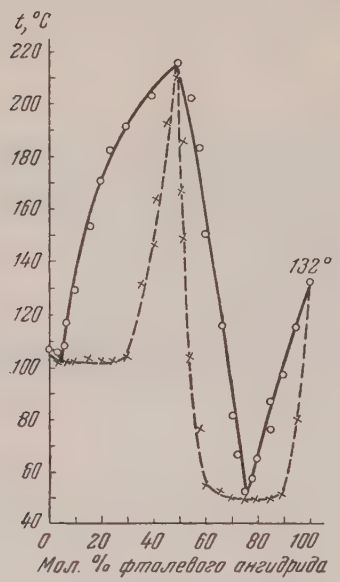


Рис. 3. Фталевый ангидрид и 4-аминоантипирин

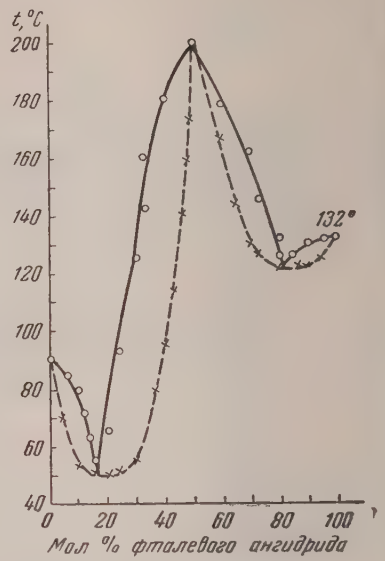


Рис. 4. Фталевый ангидрид и 2-аминотиазол

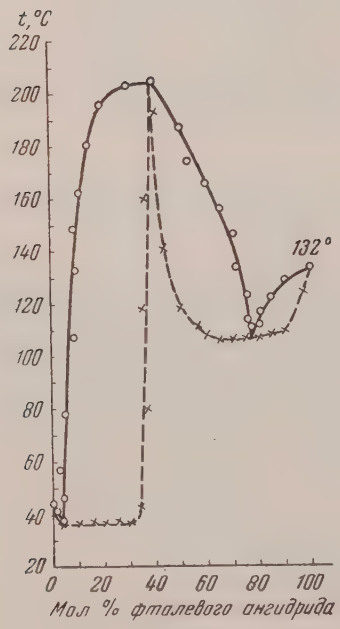


Рис. 5. Фталевый ангидрид и *n*-толуидин

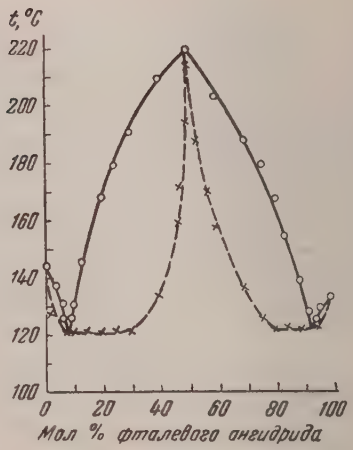


Рис. 6. Фталевый ангидрид и антраниловая кислота

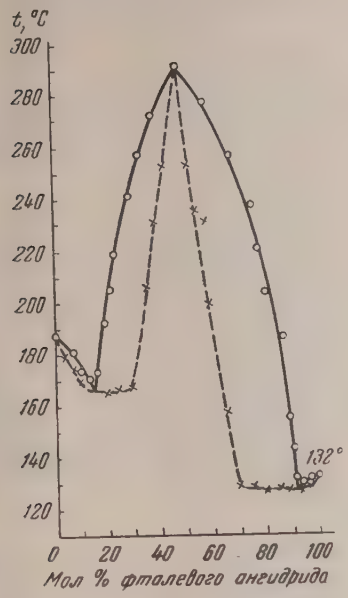


Рис. 7. Фталевый ангидрид и *n*-аминобензойная кислота

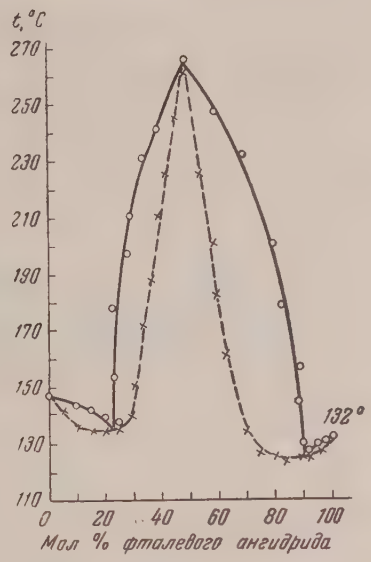


Рис. 8. Фталевый ангидрид и *n*-нитроанилин

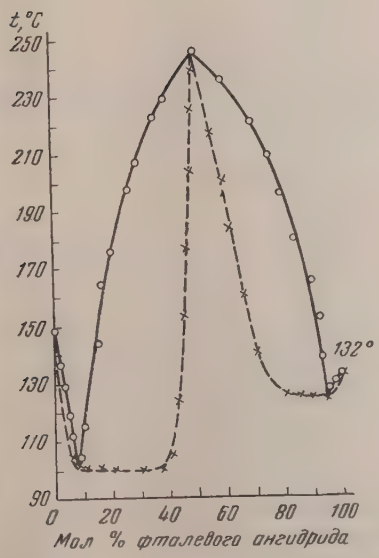


Рис. 9. Фталевый ангидрид и *м*-нитроанилин. (Т. пл. *м*-нитроанилина 115°, поэтому для правильного понимания рис. 9 начало кривой следует перенести от 150° ниже.)

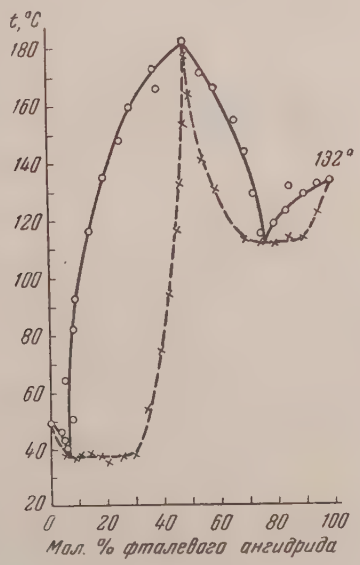


Рис. 10. Фталевый ангидрид и α-нафтиламин

Пользуясь этим методом, мы составили диаграммы состояния деся систем фталевый ангидрид — амин и двух систем янтарный ангидрид амин (рис. 3—14).

Обсуждение результатов

Опыт применения видоизмененного нами метода Рейнбольдта для соста ления диаграмм «таяния — плавления» систем ангидрид — амин показа

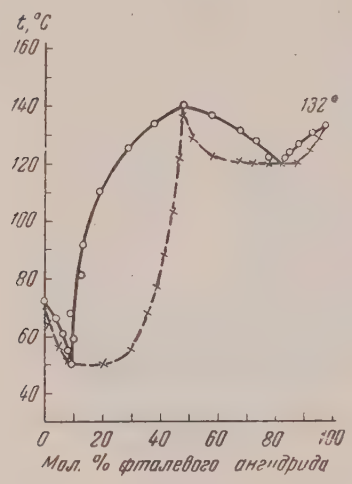


Рис. 11. Фталевый ангидрид и *о*-нитроанилин

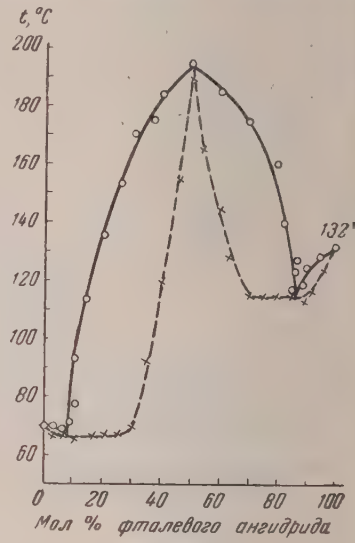


Рис. 12. Фталевый ангидрид и *п*-хлоранилин

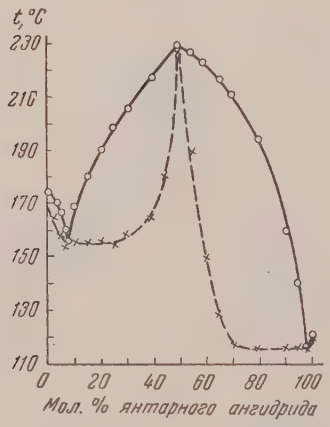


Рис. 13. Янтарный ангидрид и *м*-аминобензойная кислота

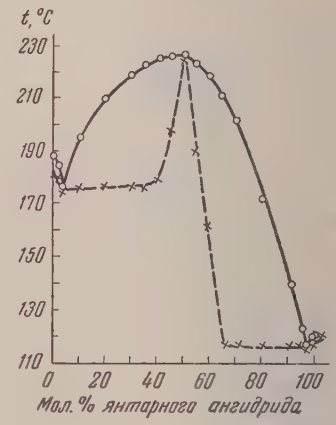


Рис. 14. Янтарный ангидрид и *п*-аминобензойная кислота

что можно составлять диаграммы состояния двойных органических систе с химическим взаимодействием, наблюдая за «таянием» и плавлени в интимной порошкообразной смеси, не прибегая к ее сплавлению. Эт позволяет описывать диаграммы состояния таких систем, в которых в про цессе нагревания имеют место последовательные реакции.

Требуемые для составления полной диаграммы количества вещест составляют несколько граммов, а при использовании микромодификаци [7], когда смеси готовятся непосредственно в капилляре, можно обойтис

децграммами, однако более четко удается устанавливать точки таяния макрометоду. Время, расходуемое для составления диаграммы состоя-ія, достигает 3—5 дней.

Полученные нами диаграммы отвечают системам А — АВ — В, где В представляет собой N-ариламиновые кислоты, а не соответствующие имиды, которые получаются в результате длительного сплавления ан-дридов и аминов.

Выводы

1. Предложен видоизмененный способ Рейнбольдта для составления диаграмм состояния двойных систем, в которых при сплавлении возможны последовательные реакции.

2. Этим способом описаны диаграммы «таяния — плавления» 12 систем ангидрид — амин: фталевый ангидрид с *п*-толуидином, *п*-хлоранилином, *о*-, *м*- и *п*-нитроанилинами, *4*-аминоантипирином, 2-аминотиазолом, нафтиламином, *о*- и *п*-аминобензойными кислотами; янтарный ангидрид с *м*- и *п*-аминобензойными кислотами.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 23.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Глузман, А. Л. Гершунс, Я. Е. Гегузин, Журн. прикл. химии, 26, 1223, 1953.
2. М. Х. Глузман, В. П. Рубцова, Журн. анал. химии, 11, 640, 1956; Журн. общ. химии, 27, 704, 1957; Аптечное дело, 5, № 6, 1956.
3. М. Х. Глузман, Тр. ин-та химии ХГУ, 12, 333, 1954.
4. М. Х. Глузман, Д. Е. Плоткина, Тр. ин-та химии ХГУ, 14, 187, 1956.
5. H. Rheinboldt, Journ. prakt. 1925; H. Rheinboldt, M. Kircheisen, Journ. prakt. 112, 187, 1926; 113, 199, 1926.
6. K. Hrynakowski, F. Adamanis, Zs. phys. Chem. 171, A, 111, 1934.
7. H. Rheinboldt, M. Kircheisen, Journ. prakt. 113, 348, 1926.

REACTIONS WITH THE PARTICIPATION OF SOLIDS. X. A METHOD OF PLOTTING DIAGRAMS OF STATE FOR BINARY ORGANIC SYSTEMS CAPABLE OF CONSECUTIVE REACTIONS ON FUSION

M. Kh. Gluzman (Kharkov)

Summary

If on fusing together the components of an interacting system consecutive reactions take place, such as the cyclization of amino acids to imides, decarboxylation, anhydration and lactonization, the system will become multicomponent and unequilibrated and the method of plotting its diagram of state will become invalid. By introducing two modifications to the Reinboldt method we made it suitable for plotting the diagrams of state of such systems, for instance of the system anhydride + amine in which N-arylamino acids form at not high temperatures and on heating to fusion cyclize to imides. Instead of fusing together the components we observed the Rheinboldt thawing and melting of an intimate mixture of powders and besides determined also the thawing and melting points for the systems arylamino acid + anhydride and arylamino acid + amine.

By means of this method "thawing-melting diagrams" have been plotted of 12 anhydride + amine systems; namely, phthalic anhydride and *p*-toluidine, *p*-chloroaniline, *o*-, *m*-, and *p*-nitroanilines, 4-aminoantipyrine, 2-aminothiazole, α-naphthylamine, *o*- and *p*-aminobenzoic acids, succinic anhydride and *m*- and *p*-aminobenzoic acids.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

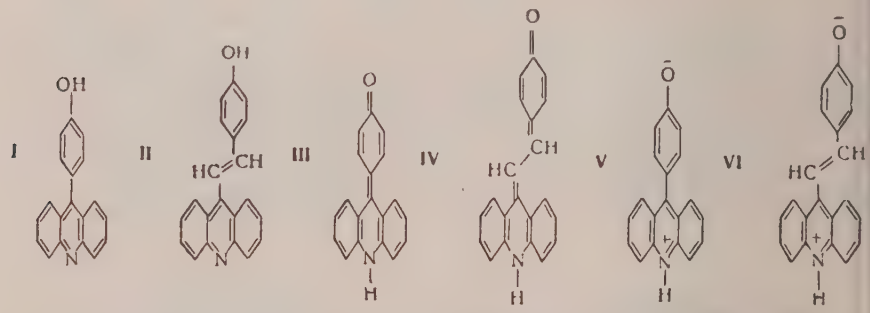
Т. XXXII 1958 №

О ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

VI. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ 9- (*n*-ОКСИФЕНИЛ) И 9-(*n*-ОКСИСТИРИЛ)-АКРИДИНОВ

Ю. Н. Шейнкер и И. Я. Постовский

В работе Н. Ф. Казариновой и одного из нас [1] было показано, что химические свойства и характер восстановления на ртутном капельном электроде 9-(*n*-оксифенил)-и 9-(*n*-окси стирил)-акридинов позволяют прийти к заключению, что эти соединения являются оксисоединениями (I, II) и не существуют в другой возможной для них таутомерной оксоформе (III, IV) или же внутриионной форме (V, VI).



Этот вывод представлял большой интерес, ибо, хотя исследуемые соединения по своему строению и не являются оксипроизводными гетероциклического ряда, можно было предполагать, что по своей способности к таутомерии они будут аналогичны настоящим γ-(или α-) оксигетероциклическим соединениям, существующим в оксо-, а не окси-форме [2, 3].

Существование α- и γ-оксипроизводных N-гетероциклического ряда в оксо- (или лактамной) форме обусловлено кислотно-основным характером подобных таутомерных равновесий [4]. Равновесие двух таутомерных форм вещества рассматривается при этом как равновесие двух кислот (или двух оснований), обладающих общим анионом (или, соответственно, катионом), причем положение таутомерного равновесия определяется отношением констант кислотности (или основности) этих таутомерных форм. Так как кислотность оксиформы оксигетероциклических производных должна быть в общем случае на несколько порядков выше, чем кислотность оксоформ (первые можно уподобить фенолам, вторые — амидам), оксипроизводные в этом ряду существуют практически лишь в виде оксосоединений.

Казалось естественным ожидать, что указанные причины, обусловливающие смещение равновесия в сторону оксоформы, будут действовать и в том случае, когда оксигруппа связана не непосредственно с гетероциклическим ядром, а отделена от последнего системой сопряженных связей фенила. Необходимо лишь, чтобы эта группа обладала достаточно выраженными кислыми свойствами, а система связей позволяла осуществить внутреннюю нейтрализацию зарядов (образующихся при переходе

протона от оксигруппы к атому азота) за счет перераспределения двойных связей.

Таким образом, если учитывать роль только указанного фактора, как определяющего положение таутомерного равновесия, то для соединений типа 9-(*n*-оксифенил)- и 9-(*n*-окситирил)-акридина не должно было наблюдаться отличий при сравнении с γ-оксигетероциклическими производными и следовало ожидать, что устойчивым для этих соединений будет оксо-, а не окситроение.

Однако, как уже отмечалось, химические и полярографические данные говорят в пользу окситроения 9-оксиарилакридинов [1].

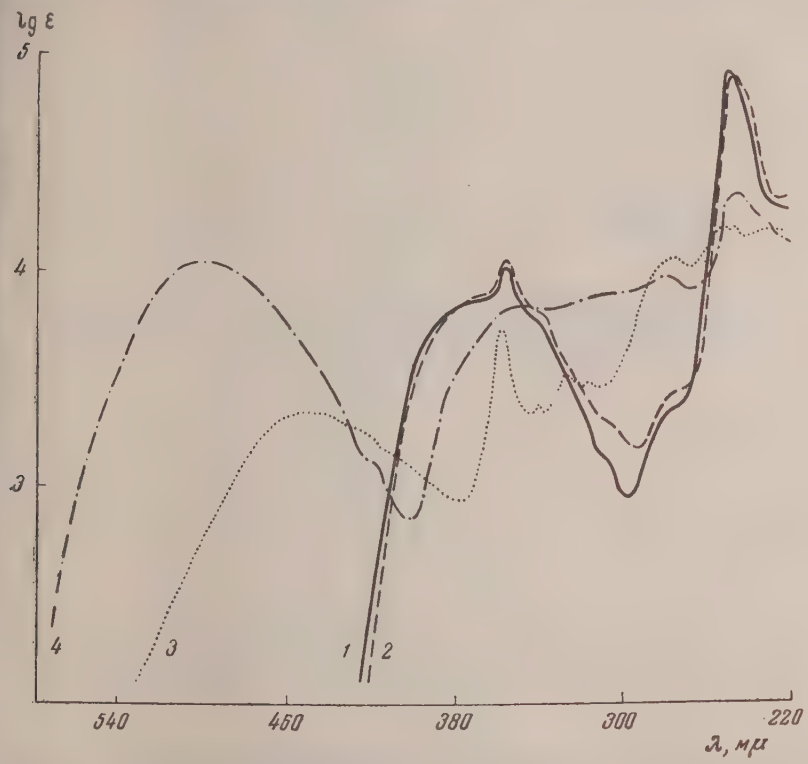


Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — 9-(*n*-оксифенил)-акридина; *2* — 9-(*n*-метоксифенил)-акридина; *3* — N-метил-9-(*n*-бензохино)-акридана (все в спирте); *4* — N-метил-9-(*n*-бензохино)-акридана в диоксане

Такое отличие в поведении 9-(*n*-оксиарил)-акридинов не могло быть связано просто с особенностями производных акридина (по крайней мере, замещенных в положение 9), так как 9-оксиакридин существует подобно другим γ-оксигетероциклическим производным в оксоформе (в форме 9-акридона) [5, 6].

В связи с этим было весьма желательным получение дополнительных данных о строении и свойствах 9-(*n*-оксиарил)-акридинов. В настоящем сообщении приведены некоторые такие данные, полученные нами при спектроскопическом исследовании указанных соединений.

Нами были сняты и рассмотрены спектры поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях 9-(*n*-оксифенил)- и 9-(*n*-окситирил)-акридинов, а также спектры их метильных производных, отвечающих закрепленным окси- и оксо-таутомерным формам. Ультрафиолетовые спектры были получены на спектрофотометре СФ-4 для спиртовых и спиртово-водных растворов (в последнем случае в кислой и щелочной среде),

сами оксисоединения снимались также в смеси диоксан — гептан (1 : инфракрасные спектры были получены для веществ в кристаллическ состоянии при помощи инфракрасного спектрометра ИКС-11.

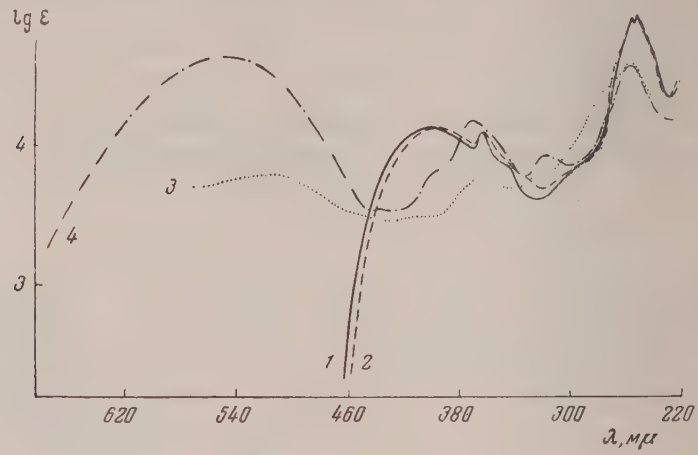


Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — 9-(*n*-оксистирил)-акридина; *2* — 9-(*n*-метоксистирил)-акридина; *3* — N-метил-9-(*n*-бензохиноэтано)-акридана (все в спирте); *4* — N-метил-9-(*n*-бензохиноэтано)-акридана в диоксане

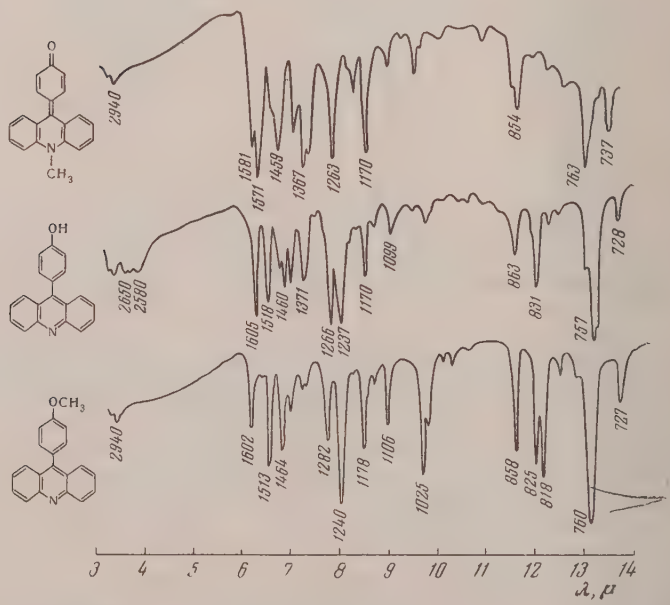


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения 9-(*n*-оксифенил)-акридина и его N- и O-метильных производных (в кристаллическом состоянии, суспензии в полифторуглеводороде и вазелиновом масле)

При сопоставлении спектров (рис. 1—4) легко видеть, что как в раствс рах, так и в кристаллическом состоянии 9-оксиарилакридины по свои спектрам весьма близки к соответствующим метоксипроизводным, суще ственно отличаясь от N-метил-хиноакриданов. Таким образом, спектраль ные данные полностью согласуются с данными химического и полярогра

ческого исследования и свидетельствуют о том, что 9-оксиарилакридины ствительно являются оксисоединениями.

Большая близость (в ультрафиолетовой и видимой области почти совпадение) спектров окси- и метоксисоединений позволяет отвергнуть не ько хиноакридановую, но и третью возможную для 9-оксиарилакридинов структуру, отвечающую внутриионному строению типа диполярного иона (V, VI).

Значительное разделение зарядов, имеющее место во внутриионных уктурах и невозможность такого разделения в метоксипроизводных жны были повлечь за собой сильное различие в спектрах (особенно

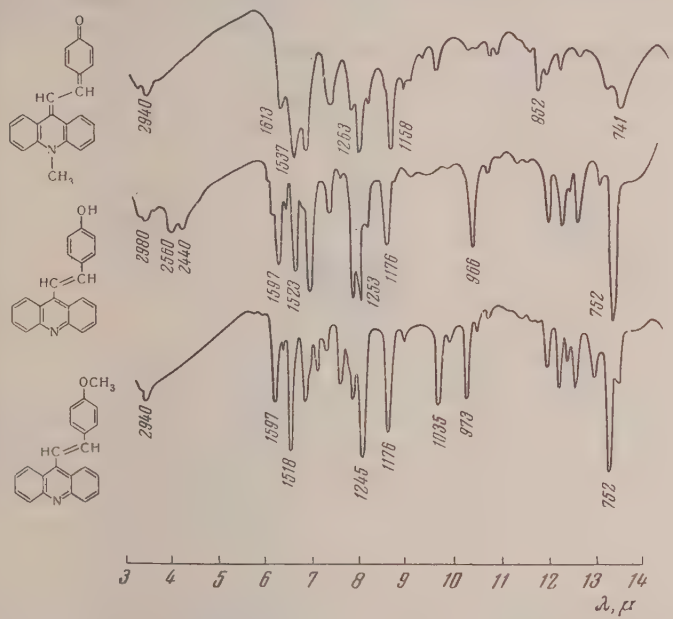


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения 9-(*п*-оксистирил)-акридина и его N- и O-метильных производных (в кристаллическом состоянии, суспензии в полифторуглеводороде и вазелиновом масле)

ьтрафиолетовых), чего, однако, не наблюдается. Таким образом экспериентальные данные не согласуются с допущением внутриионного строея.

Этот вывод может быть подтвержден и при сопоставлении ультрафиолевых спектров исследуемых соединений со спектром акридина в нейтльных, кислых и щелочных средах.

Спектры оксиарилакридинов (в смеси диоксан — гептан) близки спектру акридина (в диоксане) [7, 8] (рис. 5). Это свидетельствует о том, о характер спектра в исследуемых соединениях определяется в первую ередь акридиновым ядром, взаимодействие которого, следовательно, остальной частью молекулы значительно ослаблено — сильнее в оксифеильном производном, несколько меньше — в оксистирильном производм.

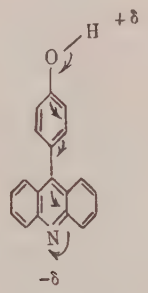
Таким образом можно считать, что изменения в ультрафиолетовом ектре исследуемых соединений отражают в первую очередь изменения акридиновом ядре молекулы.

При учете этого знаменательно, что при переходе от менее полярного творителя (смесь диоксан — гептан) к более полярному (спирт, вода), также при переходе от нейтральных к кислым растворам, изменения

в спектрах исследуемых соединений и акридина совершенно аналогичн (рис. 6).

Если бы молекулы 9-оксиарилакридинов имели внутриионное стро ние, то спектры соединений были бы похожими на спектр иона акридини: а переход от нейтральных к щелочным растворам, сопровождающийся о рывом протона от азота, должен был приводить к спектру подобному спектр акридина (основания). В действительности же наблюдается обратная з кономерность, из чего убедительно следует несостоятельность предпол жений о внутриионном строении.

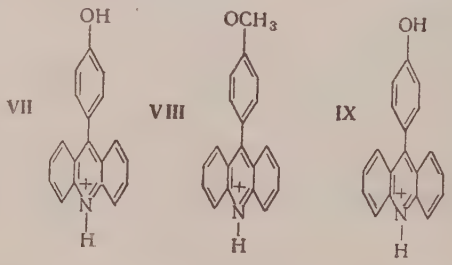
Вместе с тем данные инфракрасных спектров показывают, что для и следуемых оксисоединений имеет место заметная поляризация молеку: заключающаяся в некотором смещении электронов от связи O—H к атом азота через систему двойных связей молекулы,



и приводящая к образованию очень прочных межмолекулярных водо родных связей O—H----N. Полоса OH в спектрах смещена вследствие этог до 2500 — 2600 $см^{-1}$, что характерно для лишь очень прочных водородны связей в «клешневидных» структурах с сильно выраженной поляризацие связей [9]. С наличием таких межмолекулярных связей можно, по-виду мому, связать нерастворимость исследуемых соединений в водной щ лочи [1].

В инфракрасных спектрах N-метил-9-бензохиноакридана и N-метил- акридан-*n*-бензохиноэтана сильная поляризация молекул этих соедин ний проявляется в дальнейшем (по сравнению с N-метил-9-акридоном смещении полос C = O в область низких частот (1600—1580 $см^{-1}$). С этим очевидно, связаны отчетливые сольватохромные свойства хиноакрид нов [1].

В кислой среде (в водных растворах) сами оксисоединения, их метокс производные и N-метил-хиноакридановые производные имеют совершен но одинаковые ультрафиолетовые спектры (рис. 7), а следовательно, оди наковое строение основного ядра молекулы (VII, VIII, IX).



Таким образом, присоединение протона при солеобразовании в окс и метоксипроизводных происходит по кольцевому атому азота, а в N-ме тилхиноакриданах — к кислороду карбонильной группы, что влечет з собой перестройку всей системы связей в молекуле из хиноидной в бензо идную.

Причины существования 9-(*n*-оксиарил)-акридинов в форме оксисоединений (в то время как для обычных γ-оксипроизводных гетероциклического ряда характерно оксо-строение) могут быть поняты при учете пространственных факторов, имеющих большое значение для молекул подобного рода. Оксо-(акридоновое) строение 9-(*n*-оксиарил)-акридинов, естественное с точки зрения кислотно-основных закономерностей, является вместе с тем для этих соединений энергетически невыгодным в связи с необходимостью плоскостного строения молекул и возникновением очень значительных стерических препятствий такому расположению.

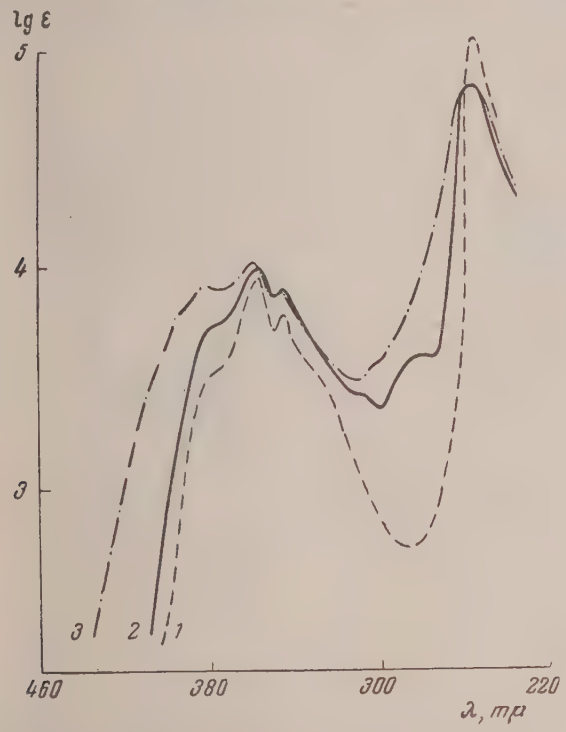


Рис. 5. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — акридина в диоксане [7]; *2* —9-(*n*-оксифенил)-акридина в смеси диоксан-гептан (1 : 1); *3*—9-(*n*-окситирил)-акридина в смеси диоксан — гептан (1 : 1)

Рассмотрение пространственных моделей показывает, что копланарное расположение акридинового и бензольного ядер в 9-(*n*-оксифенил)-акридине не может осуществляться без существенного искажения нормального направления ряда связей, обусловленного полным перекрыванием сфер атомов водорода, находящихся между акридиновым и бензольным ядрами.

Это обязательно должно приводить к повороту ядер акридина и бензола на определенный угол друг относительно друга. Некопланарность расположения ядер в молекулах 9-оксиарилакридинов действительно подтверждается рассмотренными выше данными по ультрафиолетовым спектрам (близость со спектром акридина). Если же такой поворот невозможен, можно ожидать, что подобные плоские молекулы будут весьма неустойчивы. Действительно, как уже указывалось ранее [1], N-метил-9-*n*-бензохиноакридан, копланарность молекул которого должна иметь место благодаря наличию двойной связи между ядрами, является весьма

непрочным веществом, быстро разрушающимся в нейтральных и особен щелочных растворах с образованием N-метил-9-акридона. Вместе с те в кислых растворах N-метил-9-*n*-бензохиноакридан дает достаточно усто чивые соли. Последний факт становится вполне объяснимым, если учес приведенные выше данные о строении катионов, образуемых бензохин акриданом в кислой среде. Эти катионы имеют уже не хиноидное, а бенз идное строение, в них отсутствует двойная связь между ядрами, дела щая молекулу плоской, и, благодаря повороту ядер на определенный уг друг относительно друга, стерические препятствия, вызывающие неусто чивость, исчезают.

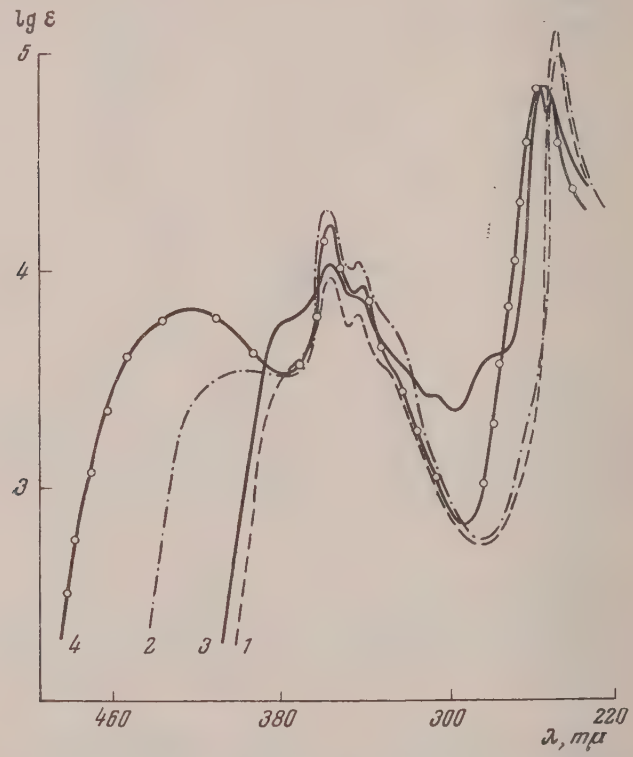


Рис. 6. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — акридина в диоксане [7]; *2* — акридина в водном растворе HCl, pH = 2,5 [8]; *3* — 9-(*n*-оксифенил)-акридина в смеси диоксан — гептан (1 : 1); *4* — 9-(*n*-оксифенил) акридина в 0,1 *N* HCl в воде

Можно думать, что в равновесной системе таутомерных форм 9-(*n*-оксифенил)-акридина благодаря возможности обмена протонами все молекулы (точнее — практически все молекулы), имеющие акридоновое строение, присоединяя протон по кислороду, будут переходить в более устойчивую, стерически не напряженную форму оксистроения и таким образом равновесие будет всегда смещено практически нацело в сторону этой, энергетически более выгодной, оксиформы.

Эти же стерические факторы действуют аналогичным образом и в 9-(*n*-окситирил)-акридине, хотя являются здесь, по-видимому, несколько более слабыми.

Следовательно, для соединений подобного строения ранее высказанные соображения о соотношении кислотных (или основных) свойств окси- и оксо-форм [3] должны быть пересмотренными, ибо добавочное воздей-

зие стерических факторов меняет картину и делает более кислой оксо-ли акридоновую) форму молекул.

Вместе с этим следует отметить, что рассмотренные стерические факторы ка нельзя считать единственной возможной причиной стабилизации сиформы и не учитывать, например, такого обстоятельства, как проч-сть фенольной системы вообще. Однако о степени важности этого по-еднего фактора нельзя ничего сказать до тех пор, пока не будет изучено роение 4-(*n*-оксифенил)-пиридина, соединения, в котором оксигруппа, к и в случае изучаемых здесь акридиновых соединений, отделена от ге-роцикла фенилом, но в котором в то же время нет столь существенных остранственных помех для образования копланарной системы, необхо-мой для оксоформы.

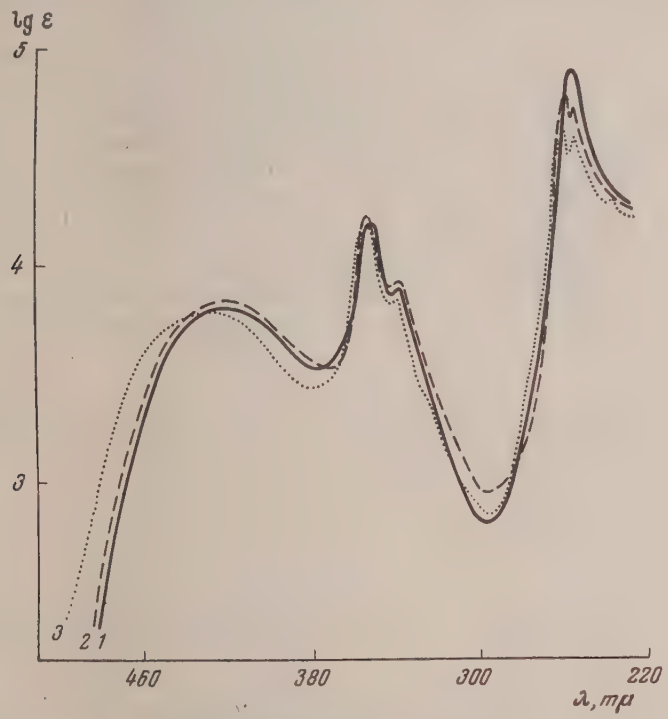


Рис. 7. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — 9-(*n*-оксифенил)-акридина; *2* — 9-(*n*-метоксифенил)-акридина; *3* — N-метил-9-(*n*-бензохино)-акридана (все в 0,1 *N* водном растворе HCl)

Как показывают уже обсуждавшиеся данные, 9-оксиарилакридины не ществуют и во внутриионной форме, которая с точки зрения учета сте-ческих препятствий, могла бы быть достаточно устойчивой. По-видимо-у, энергетическая невыгодность этой формы (по сравнению с оксифор-ой) обусловлена разделением зарядов в молекуле внутриионного строе-ия. Эта невыгодность не имеет существенного значения в тех случаях, огда кислотная группа в молекуле (донор протонов) и основная группа кцептор протонов) обладают достаточно сильно выраженными кислот-ыми и соответственно — основными свойствами (как это, например, меет место в аминокислотах и других соединениях). В этих случаях ыигрыш энергии при переходе протона от кислой к основной группе ком-енсирует невыгодность разделения зарядов. Если же основные и кислот-ые свойства групп выражены слабо (как это и имеет место в случае изу-аемых соединений), переход протона к азоту не окупает затраты энергии

на разделение зарядов. При этом надо иметь в виду, что внутренняя ней ализация зарядов посредством перераспределения двойных связей, ст билизирующая молекулы обычных γ-(и α-) оксипроизводных в N-гетер циклическом ряду, не может быть осуществлена в данном случае в свя с рассмотренными стерическими (а возможно и другими) факторам Наиболее выгодной таутомерной формой является окси-форма. Это пр является в наиболее низкой кислотности этой формы и влечет за соб существование исследованных соединений именно в этой форме.

Выводы

1. На основании рассмотрения спектральных данных следует, что 9-(оксифенил)- и 9-(*n*-оксистирил)-акридины существуют в форме окси-с единений (I, II), а не в таутомерной оксо-форме (III, IV) или внутриионн форме (V, VI). Этот вывод согласуется с выводами, сделанными ранее, основании химического и полярографического исследования [1].

2. Отличие 9-(*n*-оксиарил)-акридинов от γ-оксипроизводных аромат ческих N-гетероциклов, существующих в форме оксо-соединений, мож быть объяснено с точки зрения учета влияния стерических факторов устойчивости той или иной таутомерной формы исследуемых молеку Возможно, что известную роль в стабилизации окси-формы играет так устойчивость фенольной системы.

3. Между молекулами 9-(*n*-оксифенил)- или 9-(оксистирил)-акриди в кристаллах имеются очень прочные межмолекулярные водородные свя O—H----N, подобные связям в «клешневидных», сильно поляризованн соединениях.

Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе
Москва
Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила 26.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Постовский и Н. Ф. Казаринова, Журн. общ. химии, **27**, 33 1957.
2. Ю. Н. Шейнкер и С. Г. Богомолов, Изв. АН СССР, ОФН, **28**, 6, 7 1954.
3. Ю. Н. Шейнкер и Ю. И. Померанцев, Журн. физ. химии, **30**, 79, 19
4. М. И. Кабачник, Усп. химии, **25**, 137, 1956.
5. R. M. Acheson, Acridines, London, 1956.
6. R. M. Acheson, И. L. Burstall, C. Jefford, B. Sanson, Jou Chem. Soc., 3742, 1954.
7. D. Craig, L. Short, Journ. Chem. Soc., 419, 1945.
8. N. Turnbull, Journ. Chem. Soc., 441, 1945.
9. L. Bellamy, The Infrared Spectra of complex molecules, London, 1954.

THE TAUTOMERISM OF SOME HETEROCYCLIC DERIVATIVES

VI. SPECTROSCOPIC DATA ON THE STRUCTURE OF 9-(*P*-OXYPHENYL)- AND 9-(*P*-OXYSTYRI ACRIDINES

Yu. N. Sheinker **and** ***I. Ya Postovskiĭ*** *(Moscow)*

Summary

An examination of the ultra-violet, visible and infra-red absoprtion spectra of (*p*-oxyphenyl)- and 9-(*p*-oxystyril)-acridine and their N and O derivatives has lead the inferences about the structure of the compounds mentioned above.

9-(*p*-Oxyphenyl)- and 9-(*p*-oxystyril)-acridine exist in the form of the oxy-
ipounds (I, II) rather than the tautomeric oxo forms (III, IV) or the intraionic
ms (V, VI). This conclusion is in harmony with those previously made on the basis
chemical and polarographic investigations (1).

The difference between 9-(*p*-oxyaryl)-acridines and the oxyderivatives of aroma-
N heterocycles existing in the oxo form may be explained in terms of the effect of ste-
factors on the stability of this or that tautomer of the molecules under investigation.
ertain part in the stabilization of the oxyform may possibly be played by the stability
he phenol group.

Very stable intermolecular hydrogen bonds O-H...N exist between the molecules
o-oxyphenyl)-or 9-(*p*-oxystyril)-acridine in the crystals, similar to those in the strong-
polarized "chelate" compounds.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

V. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В СПИРТО-ВОДНЫХ СМЕСЯХ

В. В. Александров и Н. А. Измайлов

Обзор литературных данных по вопросу о влиянии растворителя термодинамические свойства хлористого водорода, сделанный нами в п дыдущем сообщении [1], показывает, что исследованию хлористого водо да в смесях воды с неводными растворителями посвящено больше раб чем измерениям в чистых растворителях. В первую очередь необходи отметить работы Экерлёфа [2], Харнеда с сотрудниками [3] и Древско [4]. В этих работах, в частности, на примере диоксановодных смес показано, что главную роль в изменении термодинамических свой играет изменение диэлектрических свойств смешанного растворите с изменением его состава. Значительно меньше внимания уделено изучен связи термодинамических свойств с химическими особенностями ком нентов смеси. Большинство исследований относится к смесям, содержащ не менее 5—10 объемн.% воды. Такие смеси по своей химической пр роде чрезвычайно близки к чистой воде. Об этом говорят данные о зави мости нормальных потенциалов цепи $Pt(H_2)|HCl|AgClAg$ в смесях этан с водой [5].

Уже небольшие добавки воды к этиловому спирту (1—2%), при ко рых диэлектрические свойства смеси почти не отличаются от таковых д спирта, вызывают весьма существенные изменения нормального пот циала цепи, составляющие примерно 30—35% от общего изменения тенциала при переходе от чистого спирта к воде. При дальнейшем уве чении содержания воды в смеси нормальный потенциал изменяется в з чительно меньшей степени, и его изменение является функцией диэле рических свойств.

Такое сильное действие малых добавок воды на термодинамичес свойства хлористого водорода объясняется [6, 7] специфическим взаимод ствием протона с водой — обменной реакцией между ионом лиония и дой с образованием иона гидроксония:

$$MH^+ + H_2O \rightleftarrows M + H_3O^+.$$

В настоящей работе мы исследовали действие добавок воды на элект движущие силы водородхлорсеребряной цепи в этиловом, бутиловом изобутиловом спиртах.

Экспериментальная часть

Указанные растворители обрабатывались по методике, описан в предыдущих сообщениях [1, 8]. Электроды изготовлялись по разра танной ранее методике. Измерения э. д. с. производились на ламповом тенциометре с чувствительностью $5 \cdot 10^{-5}$ V/*мм* [9].

В табл. [1—3] приведены данные об э. д. с. цепи в различных спир при различных содержаниях воды. По полученным данным были, описано ранее [1], определены нормальные потенциалы цепи при дан

Таблица 1

Этанол—вода

$c_{H_2O} = 0{,}1\ M$			$c_{H_2O} = 0{,}5\ M$			$c_{H_2O} = 1\ M$		
m	E	γ^*	m	E	γ^*	m	E	γ^*
,0064	0,2445	0,639	0,0075	0,2784	0,626	0,0065	0,3115	0,583
,0145	0,2159	0,608	0,0165	0,2482	0,580	0,0113	0,2840	0,573
,0352	0,1838	0,463	0,0376	0,2122	0,449	0,063	0,2132	0,404
,0707	0,1549	0,368	0,0911	0,1769	0,289	0,095	0,1978	0,368
,1302	0,1345	0,330	0,1736	0,1515	0,320	0,168	0,1755	0,316
,1502	0,1276	0,342	—	—	—	—	—	—
$E_0 = -0{,}033$			$E_0 = 0{,}002$			$E_0 = 0{,}024$		
$\lg\gamma_0 = 2{,}17$			$\lg\gamma_0 = 1{,}88$			$\lg\gamma_0 = 1{,}73$		

Таблица 2

Бутанол — вода

	$c_{H_2O} = 0{,}05\ M$		$c_{H_2O} = 0{,}1\ M$		$c_{H_2O} = 0{,}5\ M$		$c_{H_2O} = 1\ M$	
m	E	γ^*	E	γ^*	E	γ^*	E	γ^*
,0126	0,1627	0,407	0,1765	0,401	0,2155	0,378	0,2426	0,344
,0317	0,1340	0,283	0,1438	0,301	0,1890	0,251	0,2154	0,236
,0500	0,1185	0,242	0,1315	0,228	0,1742	0,215	0,1995	0,203
,0727	0,1038	0,218	0,1185	0,215	0,1599	0,194	0,1853	0,191
,1861	0,0702	0,168	0,0851	0,165	0,1169	0,175	0,1430	0,164
,5475	—	—	—	—	—	—	0,0980	0,151
,898	—	—	—	—	—	—	0,0315	0,343
	$E_0 = -0{,}108$		$E_0 = -0{,}098$		$E_0 = -0{,}059$		$E_0 = -0{,}032$	
	$\lg\gamma_0 = 2{,}80$		$\lg\gamma_0 = 2{,}72$		$\lg\gamma_0 = 2{,}39$		$\lg\gamma_0 = 2{,}16$	

Таблица 3

***Изо*-бутанол — вода**

$c_{H_2O} = 0{,}05\ M$			$c_{H_2O} = 0{,}1\ M$			$c_{H_2O} = 0{,}5\ M$		
m	E	γ^*	m	E	γ^*	m	E	γ^*
),0061	0,1890	0,496	0,0063	0,2020	0,442	0,0061	0,2424	0,461
),0108	0,1550	0,459	0,0125	0,1770	0,364	0,0120	0,2203	0,351
),0579	0,1155	0,196	0,062	0,1240	0,204	0,0627	0,1675	0,191
),234	0,0695	0,121	0,245	0,0670	0,156	0,257	0,1250	0,107
$E_0 = -0{,}114$			$E_0 = -0{,}100$			$E_0 = -0{,}060$		
$\lg\gamma_0 = 2{,}87$			$\lg\gamma_0 = 2{,}70$			$\lg\gamma_0 = 2{,}39$		

одержании воды в неводном растворителе и рассчитаны обычные концентрационные коэффициенты активности HCl.

На рис. 1 показано определение нормальных потенциалов путем экстраполяции на нулевую концентрацию.

Обсуждение результатов

Чтобы найти количественную связь между нормальным потенциалом, составом смешанного растворителя и его диэлектрическими свойствами, мы рассмотрели с термодинамической точки зрения работу гальванической цепи без переноса в смешанном растворителе.

Электрическая работа цепи $Pt(H_2)\,|\,HCl\,|\,AgClAg$ при протекании одного фарадея может быть приравнена работе химических процессов, происходящих в элементе.

Эти процессы можно свести к следующим:

$$1)\ \frac{1}{2}\,H_2 \rightleftarrows H^+ + e;$$

$$2)\ AgCl + e \rightleftarrows Cl^- + Ag;$$

$$3)\ H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+;$$

$$4)\ H^+ + M \rightleftarrows MH^+.$$

5) Дальнейшая сольватация и гидратация образующихся ионов ли ния, гидроксония и аниона.

Так как третий и четвертый процессы в сумме должны дать один эк валент ионов, то эти реакции следует умножить на соответствующие коэфф циенты $n_{H_3O^+}$ и n_{MH^+}, численно равные доле сольватированных и гидрати ванных протонов.

Обозначим суммарную работу первых двух процессов через A, а ко станты равновесия третьей и четвертой реакций через $K_{H_3O^+}$ и K_{MH^+}, о ответственно. Работу сольватации иона хлора и ионов лиония и гид ксония обозначим $U_i^{см}$. Тогда суммарная работа всех процессов может бы выражена уравнением:

$$\Sigma A_x = A + n_{H_3O}\left[RT \ln K_{H_3O^+} - RT \ln \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H^+}a_{H_2O}} + \right.$$

$$\left. + n_{MH}\left[RT \ln K_{MH^+} - RT \ln \frac{a_{MH^+}}{a_{H^+}a_M}\right] - RT \ln a_{H^+}a_{Cl^-} + \Sigma U_i^{см}. \right.$$

Значения коэффициентов $n_{H_3O^+}$ и n_{MH^+} могут быть найдены из выр жения для константы равновесия — реакции обмена протона (I):

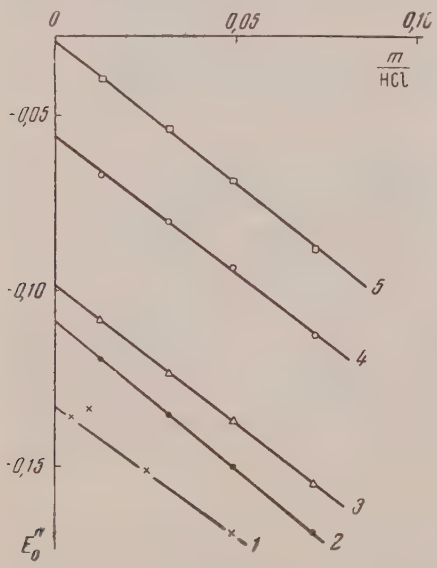


Рис. 1. Зависимость E_0'' от m д смесей н-бутанола с водой: 1 — $c_{H_2O}=$ 2 — $c_{H_2O} = 0{,}05$ M; 3 — $c_{H_2O} = 0{,}10$ 3 — $c_{H_2O} = 0{,}50$ M; 5 — $c_{H_2O} = 1{,}00$

$$K_r = \frac{a_{H_3O^+}a_M}{a_{MH^+}a_{H_2O}} \text{ или } K_r =$$

$$= \frac{c_{H_2O^+}c_M}{c_{MH^+}c_{H_2O}}\,\frac{y_{H_3O^+}y_M}{y_{MH^+}y_{H_2O}}.$$

Второй множитель этого урав ния можно принять равным еди це, так как в него входит от шение коэффициентов активнос ионов одного зарядного типа, коэффициенты активности незар женных частиц сами по се близки к единице. Это тем б лее справедливо, что речь ид о бесконечно разбавленных растворах. Тогда уравнение (2) принима вид $K_r = c_{H_3O^+}c_M / c_{MH^+}c_{H_2O}$. Из этого уравнения можно найти отношен концентраций гидратированных и сольватированных протонов, а так значение коэффициентов $n_{H_3O^+}$ и n_{MH^+}:

$$n_{H_3O^+} = \frac{K_r c_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}};$$

$$n_{MH^+} = \frac{c_M}{c_M + K_r c_{H_2O}};$$

концентрации ионов

$$c_{H_3O^+} = \frac{c_{об} K_r c_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}}; \tag{5}$$

$$c_{MH^+} = \frac{c_{об}\, c_M}{c_M + K_r c_{H_2O}}, \tag{6}$$

де $c_{об}$ — общая концентрация хлористого водорода, равная сумме концентраций ионов $c_{H_3O^+}$ и c_{MH^+} или концентрации ионов хлора:

$$c_{об} = c_{H_3O^+} + c_{MH^+}. \tag{7}$$

одставляя теперь в уравнение (1) значение $n_{H_3O^+}$ и n_{MH^+} из уравнений 5) и (4), а также концентрации $c_{H_3O^+}$ и c_{MH^+} из уравнений (5) и (6), множенные на соответствующие коэффициенты активности, получаем

$$\Sigma A_x = A + \frac{K_r c_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}} RT \left[\ln K_{H_3O^+} + \ln \frac{a_{H^+} a_{H_2O} (K_r c_{H_2O} + c_M)}{c_{об}\, c_{H_2O} K_r y_{H_3O^+}} \right] +$$
$$+ \frac{c_M}{c_M + K_r c_{H_2O}} RT \left[\ln K_{MH^+} + \ln \frac{a_{H^+} a_M (K_r c_{H_2O} + c_M)}{c_{об}\, c_M y_{MH^+}} \right] +$$
$$+ RT \ln a_{H^+} a_{Cl^-} + \Sigma U_i^{см}. \tag{8}$$

Для дальнейшего упрощения полученного уравнения нужно учесть то при малых концентрациях хлористого водорода он будет диссоциирован полностью и $c_{об} = c_{H^+}$; можно без большой погрешности приравнять оэффициенты активности иона лиония и гидроксония $y_{H_3O^+} = y_{MH^+}$, а тношение констант $K_{H_3O^+} / K_{MH^+}$ заменить K_r. (Константа $K_r = K_{H_3O} / K_{MH^+}$ редставляет собою константу реакции обмена протона, измеренную в анной смеси неводного растворителя с водой.) Такая замена приводит ас к уравнению:

$$\Sigma A_x = A + RT \ln K_{MH^+} + RT \ln (c_M + K_r c_{H_2O}) + \Sigma U_i^{см} - 2RT \ln m\gamma_{\pm} \tag{9}$$

или для э. д. с. при 25° С в смешанном растворителе:

$$E^{см} = \frac{A}{F} + 0{,}059 \ln K_{MH^+} + 0{,}059 \ln (c_M + K_r c_{H_2O}) +$$
$$+ \frac{\Sigma U_i^{см}}{F} - 0{,}1183 \ln m\gamma_{\pm}. \tag{10}$$

Приравнивая $m\gamma_{\pm}$ единице, получаем выражение для нормального потенциала:

$$E_0^{см} = \frac{A}{F} + 0{,}059 \lg K_{MH^+} + 0{,}059 \lg (c_M + K_r c_{H_2O}) + \frac{\Sigma U_i^{см}}{F}. \tag{11}$$

В полученном нами выражении для нормального потенциала цепи в смешанном растворителе первый член зависит лишь от природы электродов, вторые два — передают зависимость нормального потенциала от состава смеси и относительной основности неводного растворителя и воды, а последний — является функцией диэлектрических свойств смеси и дипольных моментов молекул растворителя.

Уравнение (11) не может быть использовано для расчетов абсолютных значений нормальных потенциалов, так как содержит константы A и K_{MH^+}, которые не могут быть определены экспериментально либо теоретически. Тем не менее, можно по экспериментальным данным судить, насколько правильно уравнение (11) передает изменения нормального потенциала цепи при изменении состава растворителя.

В случае чистого неводного растворителя уравнение (11) обращается

$$E_0^{\text{м}} = \frac{A}{F} + 0{,}059 \lg K_{\text{мн}^+} + 0{,}059 \lg c_{\text{м}}^0 + \frac{\Sigma U_i^{\text{м}}}{F}, \quad (1$$

где $c_{\text{м}}^0$ — число молей неводного растворителя в единице объема.

Вычитая (12) из (11), получаем уравнение для разности нормальн потенциалов

$$E_0^{\text{см}} - E_0^{\text{м}} = 0{,}059 \lg \frac{c_{\text{м}} + K_r c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{м}}^0} + \frac{\Sigma U_i^{\text{см}} - \Sigma U_i^{\text{м}}}{F}. \quad (1$$

Последний член этого уравнения, представляющий разность сум энергий сольватации ионов лиония и хлора в чистом неводн растворителе и в смеси в случае малых добавок воды можно считать м лым по сравнению с первым. Такое допущение справедливо, так как п малых добавках воды к спиртам (до 1 M $H_2O/л$) диэлектрические свойст смеси очень мало отличаются от таковых спирта (и, как будет показа далее, есть основания полагать, что внешние сольватные оболочки с стоят преимущественно из молекул спирта).

Таким образом изменение нормального потенциала цепей при маль добавках воды может быть с достаточной степенью приближения выр жено уравнением:

$$E_0^{\text{см}} - E_0^{\text{м}} = 0{,}059 \lg \left(1 + \frac{K_r c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{м}}^0}\right). \quad (1$$

На рис. 2 представлены полученные нами экспериментальные данн для нормальных потенциалов водородхлорсеребряной цепи в этилово *н*-бутиловом и *изо*-бутиловом спиртах при малых добавках воды. Ка следует из рисунка, с ростом ко центраций воды в спирте нормальны потенциал становится более полож тельным. Изменение потенциала п содержании воды 1 M (2 вес. %) дл *н*-бутилового спирта достигает 100 m (что составляет весьма существенну долю от общего изменения поте циала при переходе от чистой вод к чистому спирту 358 mV).

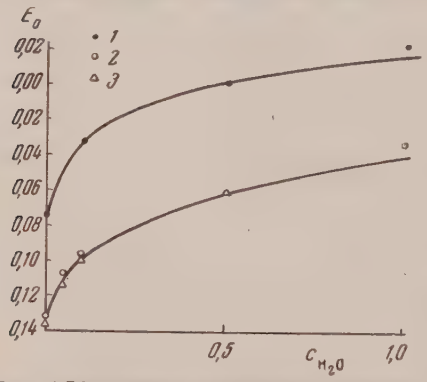


Рис. 2. Зависимость нормального потенциала водородхлорсеребряной цепи от концентрации (*моль / л* смеси) добавленной воды: *1* — этанол; *2* — *н*-бутанол; *3* — *изо*-бутанол

Сплошной линией на рис. 2 пре ставлены величины $E_0^{\text{см}}$, рассчита ные по уравнению (14), при знач ниях констант обмена $K = c_{\text{м}}^0/K$ равных 0,059, 0,030, 0,037 для эт лового, *н*-бутилового и *изо*-бутил вого спирта соответственно.

Значения констант K, при кото рых кривая достаточно хорошо отве чает экспериментальным данным, хорошо совпадают со значениями ко стант K, измеренными другими методами и другими авторами [6, 7]. Эт данные приведены в табл. 4.

Полученные результаты показывают, что исследование изменени нормальных потенциалов цепей без переноса при малых добавках вод к неводным растворам кислот, является надежным методом определени констант обмена протона. Этот метод обладает перед индикаторным мето дом Кольтгофа [7] тем преимуществом, что не требует введения в изуча мую небуферную систему нового компонента — индикатора. Метод э. д. с

жет быть так же использован для определения малых примесей воды спиртам (при знании константы обмена).

Наконец, применимость уравнения (14) подтверждает наши предполо-ения о том, что при малых добавках воды к спиртовым растворам кислот, ри вытеснении одной молекулы спирта в сольватной оболочке протона олекулой воды, остальная часть оболочки состоит только из молекулы пирта.

Для проверки уравнения (11) в более широком диапазоне составов спир-о-водных смесей мы использовали литературные данные о нормальных отенциалах водородхлорсеребряной цепи в смесях этанола (5) и мета-

Таблица 4

Значение констант $K = c_M^0/K_r$, измеренных различными методами

Метод	Растворитель			
	метиловый спирт	этиловый спирт	*н*-бутиловый спирт	*изо*-бутиловый спирт
По измерениям электропроводности	0,235	0,0583	—	—
Индикаторный	0,23	0,059	0,033	0,064
Э.д.с. цепи		0,064	0,029	0,045
$Pt(H_2)\|HCl\|AgClAg$	—	0,063	0,033	0,036
		0,052	0,028	0,030
Среднее значение K из э.д.с.	—	0,059	0,030	0,037

ола (6) с водой от 100% воды до 100% спирта. Уравнение (11) для случая истой воды имеет вид:

$$E_0^{H_2O} = \frac{A}{F} + 0{,}059 \lg K_{H_3O^+} + 0{,}059 \lg c^0_{H_2O} + \frac{\Sigma U_i^{H_2O}}{F}. \qquad (15)$$

Вычитая (14) из (16), получаем уравнение для разности

$$E_0^{H_2O} - E_0^{см} = 0{,}059 \lg K_r + 0{,}059 \lg \frac{c^0_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}} + \frac{\Sigma U_i^{H_2O} - \Sigma U_i^{см}}{F} \qquad (16)$$

или для

$$\lg \gamma_0^{см} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{c^0_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}} + \frac{\Sigma U_i^{H_2O} - \Sigma U_i^{см}}{2{,}3 \cdot 2kT}. \qquad (17)$$

Из рассмотрения уравнения (17) следует, что малые добавки спирта к водному раствору сильной кислоты будут мало сказываться на изменении нормального потенциала и величины $\lg \gamma_0$, так как первые два члена в сумме очень малы (при $K_r \approx 100$), а последний член уравнения также мал для смесей с малым содержанием спирта.

По аналогии с ранее принятым обозначением (1) величину $\lg \gamma_0^{см}$ можно представить в виде суммы двух членов:

$$\lg \gamma_0^{см} = \lg \gamma_0^{осн} + \lg \gamma_0^{эл}, \qquad (18)$$

где

$$\lg \gamma_0^{осн} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{c^0_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}},$$

и

$$\lg \gamma_0^{эл} = \frac{\Sigma U_i^{H_2O} - \Sigma U_i^{см}}{2 \cdot 2{,}3\, kT} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{2{,}3\, kT} \sum \frac{1}{r} \left(\frac{1}{D_{см}} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{\Sigma A_{сол}^{H_2O} - \Sigma A_{сол}^{см}}{2 \cdot 2{,}3\, kT}. \quad (2$$

В последнем выражении D — диэлектрическая постоянная, $\Sigma A_{сол}^{H_2O} - \Sigma A_{сол}^{см}$ — разность энергий сольватации, связанная с различием разм ров и дипольных моментов сольватирующих молекул.

Зная величины K_r для метилового и этилового спиртов (7), мы ра считали величины $\lg \gamma_0^{осн}$ для смесей этих спиртов с водой, и, воспол зовавшись литературными данными о величинах $\lg \gamma_0^{см}$, нашли $\lg \gamma_0^{эл}$. Эт данные приведены в табл. 5. Пр расчетах предполагалось, что K_r в меняется с изменением состава смес

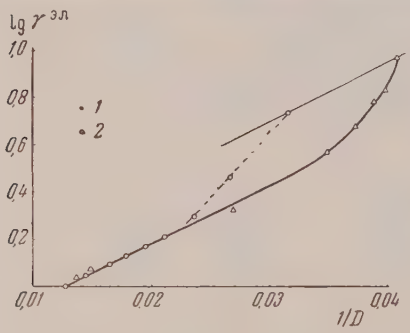


Рис. 3. Зависимость $\lg \gamma_0^{эл}$ HCl от $1/D$ в спирто-водных смесях: *1* — метанол — вода; *2* — этанол — вода

На рис. 3 приведена зависимост величины $\lg \gamma_0^{эл}$ от $1/D$ в метаноло водных и этаноло-водных смеся от нуля до 100% неводного раство рителя.

В отличие от чистых неводных ра творителей (1) величина $\lg \gamma_0^{эл}$ дл смесей не является линейной функци ей $1/D$ во всем интервале измене ния составов растворителя. Линей ность сохраняется только до 80 мол. % неводного растворителя. Мы полагаем что нарушение линейной завис мости $\lg \gamma_0^{эл}$ от $1/D$ есть результат перестройки сольватных оболоче ионов H_3O^+ и аниона при изменении состава растворителя. В раствор теле с большим содержанием воды сольватные оболочки ионов, оче

Таблица 5

Метанол — вода

Вес. % неводного растворителя	D	$\lg \gamma_0$	$\lg \gamma_0^{осн}$	$\lg \gamma_0^{эл}$
Вода	78,54	0	0	0
20	69,7	0,095	0,048	0,047
30	65,1	0,150	0,072	0,078
40	60,6	0,208	0,110	0,097
50	56,0	0,278	0,150	0,128
60	51,4	0,367	0,198	0,169
70	46,9	0,476	0,259	0,217
80	42,3	0,640	0,345	0,295
90	37,8	0,956	0,490	0,466
Метанол 100	31,5	1,97	1,24	0,73

Этанол — вода

Вода	78,54	0	0	0
10	72,8	0,067	0,023	0,044
20	67,0	0,127	0,048	0,079
72	37,1	0,597	0,276	0,321
88,5	28,5	1,03	0,465	0,569
93,5	26,7	1,27	0,588	0,682
95,8	25,8	1,46	0,680	0,778
98	25,0	1,64	0,810	0,830
Этанол 100	24,3	2,52	1,54	0,97

дно, состоят только из молекул воды так же, как и в водных раство-
ах, в связи с чем величина $\Sigma A_{сол}^{см} \approx \Sigma A_{сол}^{H_2O}$ и величина $\lg \gamma_0^{эл}$ являются
инейной функцией $1/D$ [уравнение (20)]. Постоянство состава сольват-
ой оболочки сохраняется до относительно высоких содержаний неводо-
ого растворителя (80 мол. %). Подтверждением такого предположения
зляется равенство углов наклона кривой $\lg \gamma_0^{эл} - 1/D$ для этанол-вод-
ых и метанол-водных смесей.

В смеси с большим содержанием неводного растворителя в сольватные
болочки ионов вклиниваются молекулы неводного растворителя, что, в связи
неравенством размеров и дипольных моментов молекул воды и спиртов,
риводит к неравенству величин $A_{сол}^{см}$ и $A_{сол}^{H_2O}$ и нарушению линейной за-
исимости.

Выводы

1. Измерены э. д. с. цепи $Pt(H_2)|HCl|AgCl\Lambda g$ в смесях этилового, *н*-
утилового и *изо*-бутилового спиртов с водой, содержащих малые добавки
оды.

2. По измеренным значениям э. д. с. определены нормальные потенциалы
епи при различных содержаниях воды в смесях (0,05, 0,1; 0,5 и 1 *M*) и
ассчитаны для этих смесей нулевые ($\lg \gamma_0$) и концентрационные коэффи-
иенты активности.

3. Дано уравнение зависимости нормального потенциала исследуе-
ой цепи в спирто-водных смесях и $\lg \gamma_0$ от диэлектрических свойств, ос-
новности неводного растворителя и концентрации воды в смеси.

4. Установлено, что для спирто-водных смесей $\lg \gamma_0^{эл}$ не является ли-
ейной функцией $1/D$. Отклонения от линейности связаны с различием
в энергиях взаимодействия ионов растворенной кислоты с молекулами
оды и неводного растворителя в сольватных оболочках.

5. Предложен новый метод определения константы обмена протона меж-
у неводным растворителем и водой по изменению нормальных потенциа-
ов под влиянием малых добавок воды.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
30.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Журн. физ. химии, **31**, 2619, 1957.
2. G. Akerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 2353, 1930.
3. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролита, ИИЛ, 1952.
4. K. Drewcki, Roczniki Chem., **14**, 884, 1934.
5. H. Harned a. M. H. Fleysher, Journ. Amer. Chem. Soc., **47**, 82, 1925.
6. H. Holdschmidt, Zs. Phys. Chem., **89**, 129, 1914; H. Holdschmidt, P. Dale, Zs. Phys. Chem., **108**, 123, 1920.
7. L. S. Gass a. J. M. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 1494, 1940.
8. Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химии, **29**, 1422, 1614, 1955.
9. Н. А. Измайлов и В. В. Александров, Труды Ин-та химии Харьковского гос. ун-та, **9**, 207, 1953.

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

V. AN INVESTIGATION INTO THE THERMODYNATIC PROPERTIES OF HYDROGEN CHLORID IN ALCOHOL-WATER MIXTURES

V. V. Alexandrov and *N. A. Izmailov* (*Kharkov*)

Summary

As a result of a thermodynamic analysis of the work of the galvanic cell Pt(H_2) |HC AgClAg in mixtures of non-aqueous protolytic solvents with water an equation has bee derived correlating the normal cell potential with the value of the dielectric constant an the composition of the mixture, as well as the basicity of the non-aqueous solvent. In th case of small additions of water to the non-aqueous solvent the change in the normal po tential is described by the equation:

$$E_0^{\mathrm{cm}} - E_0^{\mathrm{m}} = 0.059 \lg \left(1 + \frac{K_r \cdot c_{\mathrm{H_2O}}}{c_{\mathrm{m}}^0}\right),$$

where K_r is the constant of proton exchange between the non-aqueous solvent an water.

It has been experimentally established that especially significant changes in the nor mal potential and the energy of HCl ions (the primary effect of the medium) take plac at small additions of water to the HCl solution, when the macroelectrical properties o the mixture practically do not differ from those of the alcohol alone. On this basis a metho has been developed for determining the constants of proton exchange from the chang in emf on small additions of water.

An analysis of the experimental data leads to the conclusion that the hydrate layer of the ions are preserved up to 80 molar per cent of non-aqueous solvent. In mixture richer in alcohol, mixed solvate layers are formed. The concentration coefficients of th hydrogen chloride activity in mixtures of low water content and in pure alcohol coincid with $m_{\mathrm{HCl}} = 0.1$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик

В связи с развитием полупроводниковой электроники возникла необходимость изучения процесса анодного растворения германия. Травление германия в настоящее время является одной из основных технологических операций при изготовлении кристаллических триодов и диодов. Тем не менее в литературе имеется очень небольшое число работ, посвященных этому вопросу.

Первые систематические сведения по анодному растворению германия в растворах кислот и щелочей были получены Иржа [1]. Он нашел, что германий растворяется анодно в H_2SO_4, HCl, KOH и NH_4OH при потенциале ~0,15 V, причем этот потенциал почти не зависит от состава применяемого электролита. Автор считает, что германий переходит в раствор в виде четырехвалентных ионов со 100% выходом по току. По мнению Иржа, этот процесс при высоких плотностях тока сопровождается вторичной реакцией $Ge + Ge^{4+} \rightarrow 2Ge^{2+}$, о чем свидетельствует покрывающая анод желто-оранжевая пленка окиси германия. Все опыты были проведены на поликристаллическом германии без предварительного измерения его электрических параметров.

Браттайн и Гаррет [2], исследуя процесс анодного растворения германия электронного и дырочного типа в зависимости от интенсивности освещения, пришли к выводу, что электродный потенциал на границе германий — раствор состоит из трех слагаемых: равновесного потенциала, перенапряжения и члена, зависящего от концентрации носителей положительного заряда — дырок на поверхности и в массе германия. По мнению авторов, анодный ток определяется потоком дырок к поверхности германия и является насыщенным для *n*-типа и ненасыщенным для *p*-типа. Однако на основании экспериментальных данных Браттайна и Гаррета нельзя судить о кинетике анодного растворения германия, так как применяемая авторами методика электрохимических измерений страдает серьезными недостатками. Так, например, в процессе снятия поляризационных кривых перед каждым измерением производилась периодическая смена полярностей электрода, потенциал электрода измерялся ламповым вольтметром, имеющим относительно невысокое входное сопротивление (2 M Ω) и т. п.

Улиром [3] было высказано предположение, что на границе германия, помещенного в 10%-ный раствор KOH, возникает энергетический барьер неэлектрохимического характера, напоминающий по своим свойствам потенциальный барьер на границе металл — полупроводник.

В согласии с Браттайном и Гарретом, Тарнер [4] считает, что анодное растворение германия полностью определяется диффузией дырок из объема к поверхности полупроводника и что в первичной электрохимической реакции на электроде принимают участие дырки, а не электроны. Тарнером обнаружен различный характер поляризационных кривых, полученных на германии *n*- и *p*-типа с удельным сопротивлением 3,0 Ω *см*.

Все авторы, исследовавшие процесс анодного растворения германия, указывают на невысокую воспроизводимость экспериментальных данных.

В настоящей работе исследовалась кинетика анодного растворения монокристалла германия в зависимости от типа его проводимости.

Экспериментальная часть

Методика работы. Процесс анодного растворения германия изучался нами методом поляризационных кривых, кривых потенциал — время и путем определения выходов по току.

Поляризационные кривые снимались в интервале плотностей тока 10^{-4}—10^{-1} А/*см*^{2} в 0,1 *N* растворах HCl и NaOH и при температуре 20 ± 0,5° С в атмосфере азота.

Электролизер представлял собой стеклянный Н-образный сосуд, в котором ано ное и катодное пространства разделялись стеклянной диафрагмой. Катодом служи платиновая проволока, а анодом— латунный стержень, к нижнему концу которого бы припаяна германиевая пластинка 0,5 × 0,3 *см* толщиной 0,03 *см*. Место спая и ве стержень изолировались меламиноглифталевым лаком (в три слоя) и далее пищено Для создания невыпрямляющего контакта германиевая пластинка припаивалась к л тунному стержню по всей поверхности. Качество омического контакта и надежность из ляции контролировались в каждом случае при помощи электронного осциллографа. Т кая конструкция анода способствовала получению равномерной плотности тока по все поверхности германия и устраняла осложняющие явления на границе раздела ге маний — электролит — воздух [1].

В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный полу элемент. Потенциал анода измерялся через 1 мин. после установления соответствующе плотности тока при помощи катодного вольтметра, отбиравшего токи не более 10^{-11} А Для записи кривых потенциал — время к катодному вольтметру присоединялся элек ронный автоматический потенциометр ЭПП-09.

В настоящей работе также применялся быстрый метод снятия поляризационны кривых, при котором кривая автоматически записывалась за 23 сек.

Все опыты проводились на монокристалле германия, ориентированном по 111 электронного и дырочного типов проводимости. Удельное сопротивление германия обоих случаях было равно 1,0 Ω *см*. Перед каждым опытом пластинка германия тща тельно шлифовалась и протравливалась в течение 2 мин. в травителе СР-4 [5]. Вс опыты осуществлялись при полном затемнении электролизера.

Экспериментальные данные и их обсужде ние. На рис. 1 представлены поляризационные кривые в полулогариф мических координатах для *p*- и *n*-типа германия, полученные в 0,1 *N* HC

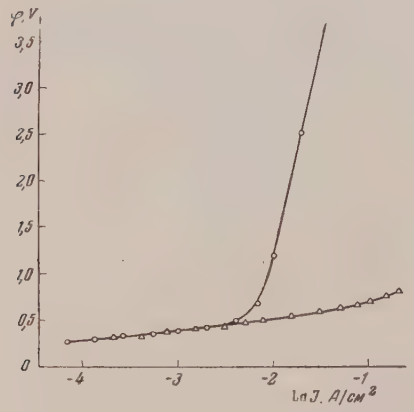


Рис. 1. Поляризационные кривые в 0,1 *N* HCl: верхняя кривая—для германия *n*-типа; нижняя кривая — для германия *p*-типа

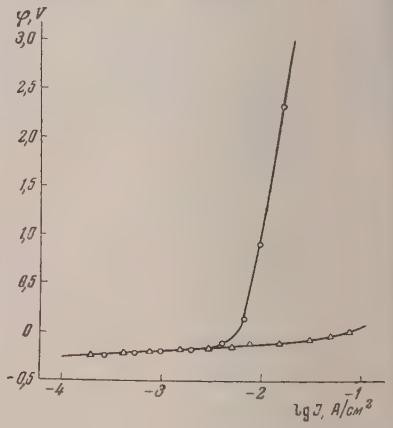


Рис. 2. Поляризационные кривые в 0,1 *N* NaOH: верхняя кривая—для германия *n*-типа; нижняя кривая — для германия *p*-типа

при измерении потенциала через 1 мин. после установки соответствующей плотности тока. В интервале плотностей тока 10^{-4}—$3 \cdot 10^{-3}$ А/*см*² зависимость φ — lg*I* для обоих типов германия совпадает и имеет линейный характер с коэффициентом наклона $b = 0{,}12$ V. При более высоких значениях плотностей тока потенциал германия *n*-типа резко возрастает и при плотности тока $3 \cdot 10^{-2}$ А/*см*² достигает 3,50 V, в то время как потенциал германия *p*-типа при этой плотности тока составляет только 0,60 V.

Такой же характер кривых φ — lg *I* наблюдается и для 0,1 *N* раствора NaOH (рис. 2), хотя в последнем случае кривые несколько смещены в сторону менее положительного значения потенциала. Перегиб кривой для германия *n*-типа, полученный в 0,1 *N* NaOH, наблюдается при той же плотности тока и в 0,1 *N* HCl.

Различный характер зависимости потенциала от плотности тока сохраняется для кривых, полученных быстрым методом (рис. 3). В этом слу-

е потенциалы для n- и p-типов германия меньше отличаются друг от уга.

Потенциал германия n-типа, измеренный выше точки перегиба кривой, спроизводится значительно хуже (20—30 mV), чем потенциал германия типа в том же интервале плотностей тока $3 \cdot 10^{-3}$— 10^{-1} А/см² (5 mV). мечено, что слабый рассеянный свет, почти не влияя на анодный процесс на германии p-типа, оказывает существенное действие на германий типа, увеличивая плотность тока, при которой наступает перегиб кривой, и смещая потенциал анода (после перегиба кривой) в менее положительную сторону.

Следует отметить, что воспроизводимость потенциалов на германии n-типа достигается лишь в том учае, если перед каждым снятием кривой поверхность анода тщательно шлифуется и протравливается травителе CP-4. В противном случае потенциал анода величивается на 200—300 mV и выше.

Поляризационные кривые, снятые на германии с лектронной проводимостью в прямом и обратном направлении, образуют петлю гистеризиса. Подобные явения совершенно не наблюдаются для германия дырочого типа проводимости.

Проведенное измерение выхода по току при растворении германия p- и n-типа в 0,1 N HCl при $I = 5 \cdot 10^{-4}$ А/см² и $I = 1 \cdot 10^{-2}$ А/см² показало, что во всех учаях германий растворяется со ~100%-ным выходом о току, считая на четырехвалентный ион. При этом а электроде не наблюдалось никакого выделения газа. ти данные, находящиеся в согласии с данными Иржа 1] и Тарнера [4], показывают, что перегиб кривой рис. 1 и 2 не связан с изменением основной электродой реакции.

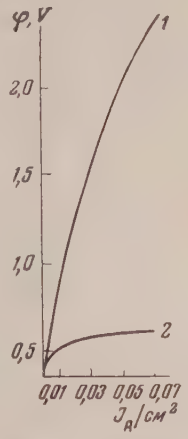


Рис. 3. Поляризационные кривые в 0,1N HCl, снятые быстрым методом: 1 — для германия n-типа; 2 — для германия p-типа

Применяемые в настоящей работе p- и n-типы германия отличаются друг от друга наличием донорных Sb) и акцепторных (Ga) примесей, которые составляют менее 10^{-4}%. Поэтому такие электроды вряд ли можно считать отличными по химическому составу. Наблюдаемый на рис. 1—3 различный ход поляризационных кривых для германия p- и n-типа можно объяснить только типом проводимости полупроводника. В связи с этим нельзя не согласиться с предположением Браттайна и Гаррета [2] о влиянии концентрации дырок как носителей тока на величину анодного потенциала.

Процесс анодного растворения германия можно представить как потерю электронов атомом германия, находящимся на границе с раствором. Этот процесс становится возможным при наличии на поверхности германия достаточного числа дырок, способных рекомбинировать с освобождающимися электронами. В связи с этим реально допустить, что кинетика анодного растворения германия лимитируется диффузией дырок из объема полупроводника к его поверхности. В германии электронного типа дырки являются неосновными носителями тока, и число их, по сравнению с германием p-типа, относительно невелико. При высоких скоростях электрохимической реакции наступает обеднение поверхностного слоя германия дырками, не восполняемыми процессом диффузии, что приводит к резкому возрастанию потенциала анода — германия n-типа. При плотностях тока ниже $3 \cdot 10^{-3}$ А/см² такое насыщение еще не наступает.

В германии p-типа дырки являются основными носителями тока, так что дырочный ток, идущий к границе раздела германий — электролит, не является насыщенным во всем исследованном нами интервале плотностей тока. Это соответствует более низким значениям потенциала для германия p-типа.

На рис. 4 представлены кривые потенциал — время, полученн в 0,1 N HCl для германия p- и n-типа при $I = 5 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$ и $I = 1 \cdot 10^{-2}$ А/см Из рисунка видно, что при плотностях тока ниже точки перегиба кривой рис. 1 потенциал анода почти не меняется со временем электролиза и д германия p- и n-типа практически одинаков. Очень мало изменяется времени и потенциал p-типа германия при $I = 1 \cdot 10^{-2}$ А/$см^2$. Совершен иная картина наблюдается для электронного германия, где потенци анода возрастает в течение 30 мин. почти на 1 V. При этом имеют мес периодические колебания потенциала во времени на 20 mV.

Такой характер кривой потенциал — время, снятой для герман n-типа, не может быть объяснен только возникновением на границе пол проводник — раствор потенциального барьера, аналогичного барьеру

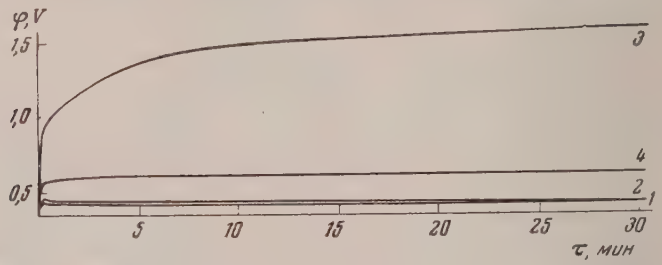


Рис. 4. Зависимость потенциала анода от времени электролиза: 1 — для германия n-типа, $I = 5 \cdot 10^{-4}$ А / $см^2$; 2 — для германия p-типа, $I = 5 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$; 3 — для германия n-типа, $I = 1 \cdot 10^{-2}$ А / $см^2$; 4 — для германия p-типа, $I = 1 \cdot 10^{-2}$ А / $см^2$

границе металл — германий, так как такой барьер должен был бы во никать почти мгновенно. Скорее всего, рост потенциала во времени св зан с электрохимическим окислением поверхности германия вследств достижения высокого значения потенциала. Действительно, как мы ун отмечали, только механическая шлифовка поверхности, т. е. удален образовавшейся на поверхности германия окисной пленки, приводи к резкому уменьшению значения потенциала.

На германии p-типа при данной плотности тока не наблюдается т кого глубокого окисления электрода, так как потенциал его значительн ниже, чем для электрода из германия n-типа. При дальнейшем увелич нии плотности тока, а следовательно, и потенциала анода более глубок окисление поверхности электрода будет иметь место и для германия p-тип

Проведенные опыты показали, что при плотности тока 0,15 А/см анодный потенциал германия p-типа возрастал за 30 мин. на 200 mV причем имели место такие же периодические колебания потенциала, ка и для n-типа германия. Не исключена возможность, что окисная пленк на поверхности германия сама обладает полупроводниковыми свойствам а это, в свою очередь, не может не усложнить изучаемый процесс.

Выводы

1. Методом поляризационных кривых и кривых потенциал — врем изучалась кинетика анодного растворения германия электронного и дыро ного типа проводимости.

2. Показано, что при плотностях тока выше $3 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$ процесс ано ного растворения германия n-типа сильно отличается от процесса, пр текающего на германии p-типа.

3. Выдвинуто предположение, что кинетика анодного растворени германия лимитируется скоростью диффузии носителей положительно заряда — дырок из глубины полупроводника к его поверхности.

4. Высказаны соображения об образовании на поверхности германия при высоких плотностях тока окисной пленки.

5. Исследование электрохимического поведения германия без учета типа проводимости и электрических параметров не может отражать истинной картины изучаемых процессов.

Поступила
3.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

F. Jirsa, Zs. anorg. Chemie, **268**, 84, 1952.
W. Brattain, C. Garrett, Bell. Syst. Tech. Journ., **34**, 129, 1955; Physica, **20**, 885, 1954.
A. Uhlir, Bell. Syst. Tech. Journ., **35**, 333, 1956.
D. Turner, Journ. Electrochem. Soc., **103**, 252, 1956.
R. D. Herdenreich, U. S. Pat., № 2, 619, 414, 25, 11, 1952.

A KINETIC STUDY OF THE ANODIC DISSOLUTION OF GERMANIUM

E. A. Efimov and *I. G. Erusalimchik* (*Moscow*)

Summary

The kinetics of the anodic dissolution of germanium depending upon the type of conductivity have been investigated. It has been shown that the anodic dissolution of the *n*-type at current densities exceeding $3.10^{-3} a/cm^2$ is a slower reaction than that of the *p*-type. It has been suggested that the rate of the anodic dissolution of germanium, is limited by the diffusion of holes from the bulk of the semiconductor to its surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА НА ПЛАТИНЕ. I

Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин

Несмотря на большой практический и теоретический интерес, теор электроокисления до настоящего времени еще находится в зачаточн состоянии. Многие исследователи придерживаются точки зрения, согласн которой решающую роль в процессе электроокисления играют адсорб рованные атомы кислорода или поверхностные кислородные соединени Эта идея в последнее время развивается в ряде работ В. И. Веселовско с сотрудниками [1, 2].

По нашему мнению, такая трактовка электроокислительных процесс еще не является достаточно обоснованной ни с теоретической, ни с эксп риментальной точек зрения, так как электроокисление может протека и по электронному механизму, когда имеет место непосредственная отда электронов молекулами электроду с последующими превращения молекулярных ионов. В связи с этим нами проводятся исследования мех низма электроокисления некоторых органических и неорганических соед нений с применением разнообразных, частично оригинальных электр химических методик. В настоящем сообщении приводятся данные по эле троокислению сернистого газа на платиновом электроде.

Электроокисление сернистого газа

Обычно поляризационные кривые снимаются с небольшими гладки электродами и, следовательно, при относительно больших плотност тока, т. е. при значительных скоростях реакции. В случае сложных пр цессов более выгодно проводить их изучение при возможно меньшей ск рости, что, в частности, позволяет более точно установить наличие пром жуточных стадий и более детально их изучить.

В соответствии с этим нами применялись электроды с очень больш поверхностью. Для достижения этого платиновая жесть покрывала платиновой чернью в условиях, позволяющих получить электрод, хара теризующийся большим фактором шероховатости.

После электрохимической дегазации электрода, достигаемой анодн поляризацией до потенциала 0,6 V, в ячейку вводился однонормальн раствор H_2SO_4, насыщенный сернистым газом, и снималась поляризацио ная кривая (рисунок), дающая зависимость между силой поляризующе тока I и потенциалом E (по отношению к обратимому водородному знач нию в данном растворе). Как следует из рассмотрения поляризационн кривой, процесс электроокисления сернистого газа начинается при поте циале +0,45 V.

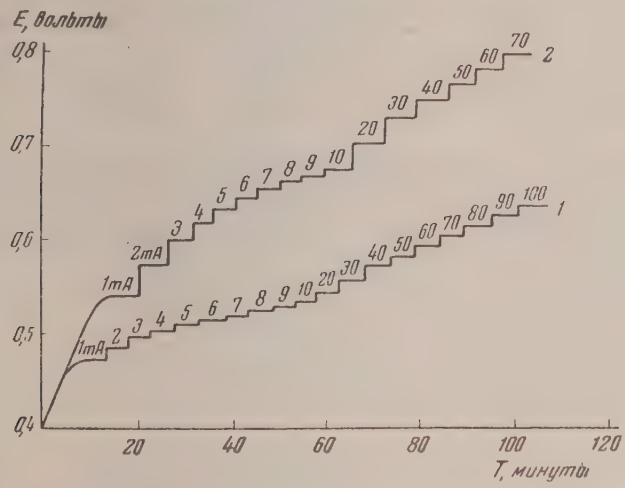
Ранее одним из нас [3] было показано, что в растворе H_2SO_4 в инте вале потенциала 0,35—0,7 V платина лишена адсорбированного водоро или кислорода и появление атомов последнего при анодной поляризаци имеет место лишь при значении потенциала свыше 0,7 V.

Таким образом, поскольку электроокисление сернистого газа нач нается при 0,45 V, очевидно, этот процесс протекает не через адсорбир ванный кислород, а по электронному механизму, т. е. путем прямого пер хода электронов от адсорбированных молекул SO_2 к электроду, с посл

ющим взаимодействием, образовавшихся молекулярных ионов (по-видимому, с молекулами воды) по следующему суммарному уравнению:

$$SO_2 - \bar{e} + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H_3O^+.$$

рость реакции оказывается значительной и $\partial E/\partial \lg y$ в начальной ции оказывается равным 0,054, но с увеличением анодного потенциала личивается и достигает значения 0,122 V.



В данном случае в процессе участвуют два электрона, а потому можно едположить, что реакция включает две одноэлектронные стадии. Изображая процесс по стадиям, получим следующую схему:

$$SO_2 - \bar{e} \rightarrow SO_2^+; \qquad (1)$$

$$SO_2^+ + O^- \left\langle \begin{matrix} H^+ & H^+ \\ & \\ H^+ & H^+ \end{matrix} \right\rangle O^- \rightarrow HSO_3 + H_3O^+; \qquad (2)$$

$$HSO_3 - \bar{e} \rightarrow HSO_3^+; \qquad (3)$$

$$HSO_3^+ + O^{2-} \left\langle \begin{matrix} H^+ & H^+ \\ & \\ H^+ & H^+ \end{matrix} \right\rangle O^2 \rightarrow H_2SO_4 + H_3O^+. \qquad (4)$$

Вторая и четвертая стадии, по-видимому, мало зависят от потенциала, так как на опыте эта зависимость выражена достаточно ясно, то, следоательно, лимитирующей стадией суммарного процесса может быть или адия (1) или стадия (3). Как известно из теории медленного разряда иов, в случае если наиболее медленной является стадия отрыва первого лектрона, коэффициент $\partial E/\partial \lg y$ должен быть равным 0,116. Поскольку наших опытах он оказался равным 0,054, можно утверждать, что лимирующей стадией всего процесса является его третья стадия — стадия щепления второго электрона от молекулы сернистого газа.

Интересен факт постепенного увеличения коэффициента $\partial E/\partial \lg y$ по ере увеличения поляризации и достижения им в конечном счете значения 116. Это указывает на постепенную смену лимитирующих стадий и при отенциалах свыше 0,64 V наиболее медленной стадией оказывается уже адия отрыва первого электрона от молекулы сернистого газа. Это обстояельство объясняется тем, что увеличение скорости с увеличением потенмала происходит в гораздо большей степени для третьей стадии, чем для*

первой, а потому естественно, что в зоне значительных анодных потенц лов первая стадия становится лимитирующей. Необходимо также учес что при относительно больших силах тока увеличивается концентрац HSO_3, что также приводит к ускорению третьей стадии и замедлен первой.

Благодаря большой поверхности электрода, истинная плотность то оказывается настолько малой, что в этом случае не удавалось достигну потенциала свыше 0,6 V. Поэтому для исследования характера поляри ционных кривых в этих зонах потенциала применялся небольшой эле род (2 *см*² видимой поверхности). На рисунке изображена поляризаци ная кривая, снятая с небольшим электродом. Как видно из рисунка, в эт случае электроокисление наблюдается лишь при потенциале 0,57 V $\partial E/\partial \lg y$ вплоть до потенциала 0,8 V оказывается величиной близ к 0,120.

Таким образом, в данном случае характер лимитирующей электронн стадии предопределяется величиной электродного потенциала, и при зн чениях последнего свыше 0,6 V наиболее медленной стадией электроок ления сернистого газа является стадия отрыва первого электрона. Не ходимо отметить, что при значениях потенциала свыше 0,8 V имеет ме увеличение поляризуемости электрода, и по достижении 1 V наблюдает явное уменьшение скорости реакции, выражающееся в виде спада си тока. В дальнейшем сила тока вновь увеличивается, начиная с потенциа 1,4 V. Поскольку спад силы тока наблюдается при потенциале 1 V, он, в можно, связан с началом разряда молекул воды и появлением адсорб рованного кислорода.

Если в чистой серной кислоте заметная скорость разряда и появлен адсорбированного кислорода наблюдаются при потенциале 0,7 V, то присутствии на электроде молекул сернистого газа в значительных коли чествах скорость разряда молекул воды будет гораздо меньше (на это у зывает наблюдавшееся нами увеличение перенапряжения выделения к лорода в присутствии SO_2, достигающее 0,2—0,3 V), а потому, естеств но, что заметная скорость разряда будет при гораздо более высоких, ч 0,7 V, значениях анодного потенциала. Появление адсорбированно кислорода приводит к резкому уменьшению поверхностной плотнос заряда двойного электрического слоя и, следовательно, к возможно замедлению скорости собственно электрохимических стадий процес электроокисления, что и отражается в виде спада силы тока. Ли только после того, как концентрация адсорбированного кислорода дос гает стационарного значения, при дальнейшем увеличении потенциа делается возможным заряжение двойного слоя и возрастание скорос электрохимических стадий.

Правильность этого предположения о причине спада силы поляризу щего тока может быть доказана лишь путем проведения прямых опыто характеризующих взаимодействие между сернистым газом и кислородо

Выводы

1. Изучен процесс электроокисления сернистого газа на плати в кислой среде.

2. Установлено, что электроокисление сернистого газа на плати в присутствии H_2SO_4 протекает по электронно-радикальному механизм

3. Высказано предположение, что наблюдаемый на поляризационн кривой спад силы тока обусловлен появлением на поверхности электро адсорбированного кислорода.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 10.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

Г. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1195, 1953.
К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 116, 1953.
А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953.

ON THE MECHANISM OF THE ELECTROOXIDATION OF SULFUR DIOXIDE ON PLATINUM

G. A. Bogdanovskiĭ and *A. I. Shlygin* (*Moscow*)

Summary

The electrooxidation of sulfur dioxide in acid medium on platinum has been investigated. The process has been shown to proceed according to an electrono-radical mechanism. The fall in current strength observed on the polarization curve has been tested to be due to the appearance of adsorbed oxygen on the electrode surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 1

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЦИНКА И КАДМИЯ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Ан. Н. Несмеянов и И. А. Ильичева

Применение радиоактивных изотопов при измерении давления нас щенного пара позволило не только расширить пределы старых мето измерения, но найти и новые методы. Одним из них является разработ ный в лаборатории радиохимии МГУ метод изотопного обмена [1, 2].

В данной работе был использован вариант метода изотопного обме в котором образцы металла, активный и неактивный, помещенные в ва умное пространство с постоянной температурой, были разделены пере родкой с малым отверстием. Такой способ устраняет влияние коэффици та испарения на скорость обмена, играющего большую роль в отсутст между образцами диафрагмы. Аналогичный метод был применен А. А. Я ховицким [3] для определения теплот испарения.

Расчетная формула для определения скорости испарения в этом слу имеет вид:

$$I = K\beta_0 GA\left[t - \frac{8KAGt^{3/2}}{3\rho S\sqrt{\pi D}}\right],$$

где I — активность металла в *имп/мин*; β_0— удельная активность исх ного металла *имп/мин. г*; G—скорость испарения *г/см² сек*; K — коэффицие Клаузинга; t — время экспозиции в секундах; A — площадь отв стия диафрагмы в *см²*; ρ — плотность металла *г/см³*; S — площадь обр ца металла в *см²*; D — коэффициент самодиффузии *см²/сек*.

В случае небольших экспозиций второй член уравнения (1) мал по ср нению с первым, при этом уравнение (1) упрощается:

$$I = K\beta_0 GAt.$$

Значение давления пара определяется соотношением

$$P = G\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}.$$

Из (2) и (3) следует $P = I\sqrt{2\pi RT}/K\beta_0 At\sqrt{M}$.

В работе были использованы долгоживущие радиоактивные изото цинка и кадмия — Zn^{65} ($T = 250$ дней) и Cd^{113*} ($T = 5{,}1$ лет).

Опыты по обмену проводились в обменной камере, которая ставилась внутри м ниатюрной нагревательной печи, находившейся внутри стеклянного вакуумного пр бора.

Прибор (рис. 1) был сделан из молибденового стекла и состоял из основания соединенного с вакуумной системой, и колпака *2*, имеющего охлаждающую водян рубашку. Основание и колпак соединялись при помощи шлифа *3*. Нагревательная печ на ножках *5* закреплялась в упорном железном кольце *6*, помещенном в основан прибора. В печь ставилась обменная камера, шторка которой перемещалась электр магнитом при помощи стального стержня *7*, имеющего на конце железный якорь В боковом отростке прибора помещался стопор в виде железного якоря *9*, также пе мещающийся электромагнитом снаружи прибора. Через основание прибора вводили молибденовые электроды *10* для питания обмотки печи. В камеру вводилась термо ра *11*.

Нагревательная печь (рис. 2) представляла собою железный блок *1* высотою 84 *мм*, шним диаметром 51 *мм* и внутренним диаметром 28 *мм*. Внутри блока вставлялись кварцевых цилиндра *2*, между которыми зажимались фарфоровые капилляры *3* с детой в них нихромовой проволокой *4*.

Термопара, находящаяся в фарфоровом кожухе, закреплялась в медной трубке, которую надевалась обменная камера. Печь имела мощность 100 W и позволяла равмерно нагревать всю камеру до температур порядка 150—500°С.

Обменная камера (рис. 3,*б*) представляла собою железный цилиндр *1* высотою 51 *мм* (иаметром 26 *мм*, разрезанный пополам. В каждой половине были выточены углуения *2* диаметром 13 *мм* и глубиною 1,5 *мм*, расположенные напротив друг друга. По

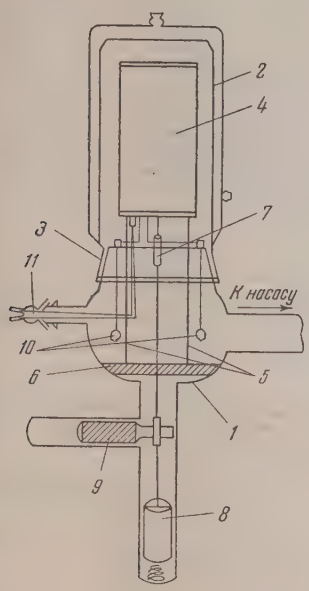


Рис. 1

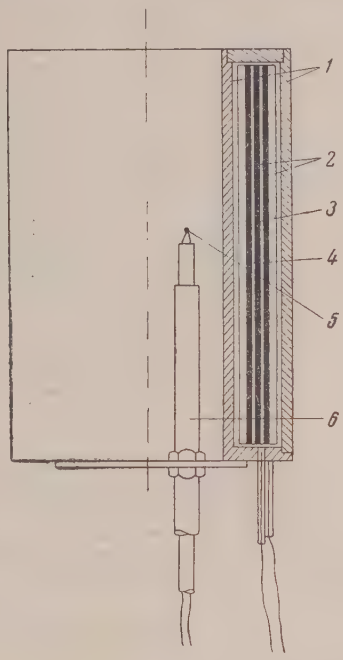


Рис. 2

ис. 1. Схема прибора: *1* — основание прибора из молибденового стекла; *2* — колпак рибора с охлаждаемой рубашкой из молибденового стекла; *3* — шлиф; *4* — нагретельная печь; *5* — ножки печи; *6* — упорное кольцо, *7* — стержень шторки камеры; *8* — якорь; *9*—якорь, *10* — молибденовые электроды; *11* — термопара

ис. 2. Нагревательная печь: *1* — железный блок; *2* — кварцевые цилиндры; *3* — фарфоровые капилляры; *4* — нихромовая проволока; *5* — термопара; *6* — крепление термопары

ине камеры в каждой половине были выточены пазы, которые позволяли вставить меду половинками цилиндра подвижную шторку *3* толщиной 0,025 *мм* с отверстием *4* горка в закрытом положении фиксировалась нижним стопором. Образцы металла в де дисков удерживались на своих местах молибденовыми кольцами *5* с внутренним аметром 10 *мм*. Камера плотно свинчивалась при помощи болтов. Вакуумная систе обеспечивала разрежение порядка 10^{-4}—10^{-5} *мм* рт. ст. Вакуум создавался форвумным насосом ВН-461 и диффузионным масляным насосом ЦВЛ-100. Измерение таточного давления производилось универсальным термопарным манометром УТВ-49 датчиком ЛТ-2 и ионизационным манометром ВИ-3 с датчиком ЛМ-2.

Температура камеры измерялась платино-платинородиевой термопарой, присоиненной к потенциометру ППТН-1. Термопара была прокалибрована по стандартной.

Для исследования применялся 99,9%-ный радиоактивный и нерадиоактивный меаллический цинк. Активные и неактивные образцы приготовлялись электроосаждением инка из щелочного раствора на молибденовых или медных дисках. Радиоактивный инк имел удельную активность $\sim 1 \cdot 10^8$ *имп/мин·г* и не содержал радиоактивных изопов других элементов.

Образцы кадмия также готовились электроосаждением кадмия из сернокислого р твора на медные диски. Для электролиза использовалась соль кадмия марки «х. Активным материалом служил облученный медленными нейтронами металлическ кадмий высокой частоты, который был выдержан после облучения в течение несколь лет и сохранил практически только Cd^{113*} (T = 5,1 лет). В ряде случаев образцы акт ного кадмия готовились вырезанием дисков из акт ной кадмиевой фольги. Удельная активность к мия составляла $\sim 8 \cdot 10^7$ *имп/мин г*. Кадмий не сод жал радиоактивных изотопов других элементов, было доказано специальными опытами.

Образцы перед опытом зачищались до блеска м кой шкуркой.

Нагревательная печь устанавливалась в основа прибора. Образцы металла, активный и неактивн промывались спиртом, высушивались и помещалис углублении обменной камеры, камера собиралась закреплялась в нагревательной печи. Шторка ста лась в нижнее положение. Колпак прибора надева на основание. В приборе создавался вакуум. В хол дильник колпака пускалась проточная холодная во Затем включалась нагревательная печь, и в течен 40—60 мин. устанавливалась заданная температу Далее поднималась шторка, так что образцы соеди лись отверстием диафрагмы. По прохождении зада ного времени шторка опускалась, а печь выклю

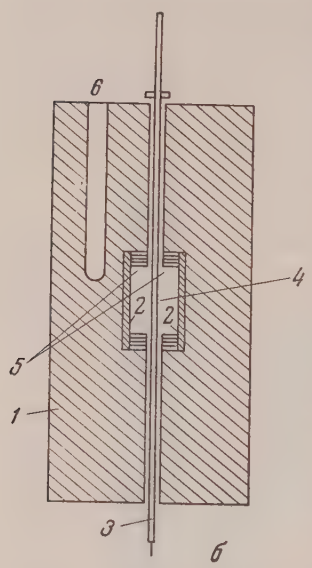


Рис. 3. Схема обменной камеры: *1* — половин цилиндрической камеры; *2* — углубления для обра цов; *3* — шторка; *4* — отверстие; *5* — кольца; *6* отверстие для термопары

лась. После охлаждения печи в прибор впускался воздух, колпак снимался, камера вн нималась из печи и разбиралась. Измерялась активность ранее неактивного образ металла. Опыт повторялся с новыми образцами активного и неактивного металла.

Давления насыщенного пара цинка были получены в интервале тем ператур 493—633° К (табл. 1).

Таблица 1

Давление насыщенного пара твердого Zn

$T°, K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	K	A, *см*²	Время экспозиции, сек.	Скорость испарения, *г/см²сек*	P, *мм*	lg P, *мм*
493	20,25	0,946	$1,52 \cdot 10^{-3}$	3600	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$5,39 \cdot 10^{-5}$	—4,269
505	19,80	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	3600	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$7,14 \cdot 10^{-5}$	—4,146
513	19,49	0,946	$1,52 \cdot 10^{-3}$	1800	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$7,26 \cdot 10^{-5}$	—4,139
518	19,29	0,946	$1,52 \cdot 10^{-3}$	1800	$3,71 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	—3,747
518	19,29	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	3600	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	—3,903
528	18,89	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	1800	$3,99 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	—3,715
538	18,59	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	3600	$5,38 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$	—3,577
543	18,42	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	3600	$7,88 \cdot 10^{-6}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	—3,410
543	18,42	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	1800	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$5,98 \cdot 10^{-4}$	—3,223
552	18,11	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	3600	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$7,20 \cdot 10^{-4}$	—3,143
557	17,95	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	2700	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	—2,991
566	17,67	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	3180	$1,91 \cdot 10^{-5}$	$9,62 \cdot 10^{-4}$	—3,017
578	17,30	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	1800	$2,37 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	—2,787
578	17,30	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	2700	$3,87 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	—2,705
593	16,85	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	1800	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$5,28 \cdot 10^{-3}$	—2,277
608	16,44	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	900	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	—1,841
633	15,80	0,423	$4,906 \cdot 10^{-4}$	900	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	—1,788

Полученные значения хорошо укладываются на прямую в коорди натах $\lg P - \frac{1}{T}$, вычисленную методом наименьших квадратов (рис. 4):

$$\lg P = -\frac{63519}{T} + 8,3425.$$

полученных данных по уравнению

$$-R\lg P = \Phi^*_{\text{газ}} - \Phi^*_{\text{тв}} + \frac{\Delta H_0^0}{T},$$

ла вычислена теплота сублимации цинка при абсолютном нуле; данные я каждой температуры приведены в табл. 2 *.

аблица 2

Стандартная теплота сублимации Zn при 0°K

$T°$,K	$\lg P$, *атм*	$-R\ln P$	$\Delta\Phi^*$	$\Delta H_0°$, *ккал/г-атом*
493	7,1494	32,7185	28,097	29,98
505	7,0272	32,1494	28,099	30,40
513	7,0198	32,1156	28,102	30,99
518	6,7839	30,9263	28,102	30,58
518	6,6279	30,3226	28,102	30,26
528	6,5930	30,1629	27,999	30,71
538	6,4676	29,5892	28,005	30,99
543	6,2912	28,7822	27,988	30,83
543	6,1040	27,9258	27,988	30,36
552	6,0235	27,5575	27,994	31,34
557	5,8722	26,8653	28,976	31,10
566	5,8977	26,9819	28,011	31,13
578	5,6678	25,9302	28,217	31,03
578	5,5963	25,6031	27,965	30,96
593	5,1582	23,5988	27,960	30,57
608	4,7313	21,6457	27,938	30,21
633	4,6693	21,3620	27,931	31,20
				Среднее 30,30, ±0,6

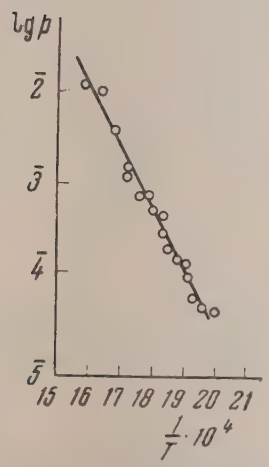


Рис. 4. Зависимость логарифма давления пара твердого цинка от обратной температуры

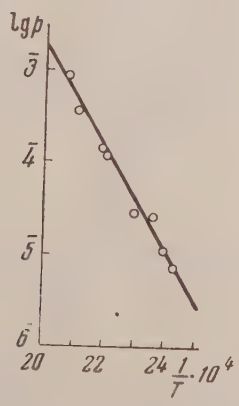


Рис. 5. Зависимость логарифма давления пара твердого кадмия от обратной температуры

Данные по давлению насыщенного пара кадмия в интервале температур 411—481° K приведены в табл. 3.

* Значения Ф*—потенциалов цинка и кадмия для температур опыта были вычислены в нашей лаборатории Б. З. Иофа по обычным формулам с использованием литературных значений теплоемкостей при различных температурах.

Таблица

Давление насыщенного пара твердого Cd

$T°$, K	$\frac{1}{T}\cdot 10^{-3}$	K	$A\cdot 10^{-4}$, см²	t, сек.	Скорость испарения г/см² сек	P, мм	lg P мм
411	2,43	0,423	4,9	4200	$1,85\cdot 10^{-7}$	$7,49\cdot 10^{-6}$	—5,125
418	2,39	0,423	4,9	3600	$3,49\cdot 10^{-6}$	$1,16\cdot 10^{-5}$	—4,935
428	2,36	0,423	4,9	3600	$8,39\cdot 10^{-7}$	$2,81\cdot 10^{-5}$	—4,551
436	2,29	0,423	4,9	2400	$8,08\cdot 10^{-6}$	$2,85\cdot 10^{-5}$	—4,545
453	2,20	0,423	4,9	1800	$3,66\cdot 10^{-6}$	$1,24\cdot 10^{-4}$	—3,905
455	2,19	0,423	4,9	1200	$4,10\cdot 10^{-6}$	$1,45\cdot 10^{-4}$	—3,839
471	2,12	0,423	4,9	1200	$9,84\cdot 10^{-5}$	$3,47\cdot 10^{-4}$	—3,460
481	2,08	0,423	4,9	1200	$2,65\cdot 10^{-5}$	$9,09\cdot 10^{-4}$	—3,041

Таблица 4

Стандартная теплота сублимации Cd при 0°K

T, °K	lg P, атм	—Rln P	$\Delta\Phi^*$	ΔH_0^0, ккал/г-атом
411	8,0063	36,6288	27,7103	26,44
418	7,8163	35,7595	27,7020	26,53
428	7,4321	34,0010	27,7911	26,45
436	7,4260	33,9698	26,6832	26,45
453	6,7860	31,0459	27,6628	26,60
455	6,7294	30,7870	27,6614	26,59
471	6,3404	29,007	27,6397	26,68
476	5,9147	27,0597	27,6389	25,8725
481	6,0222	27,5515	27,6311	26,54
				Среднее 26,55 ± 0,13

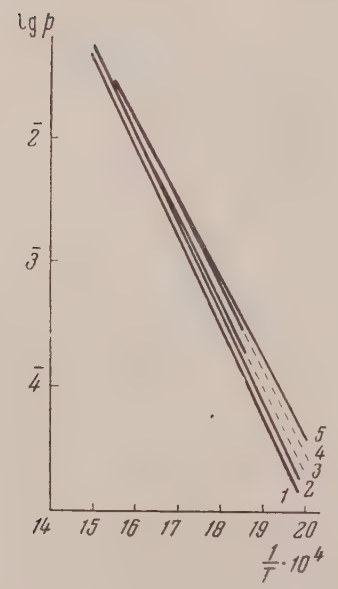


Рис.

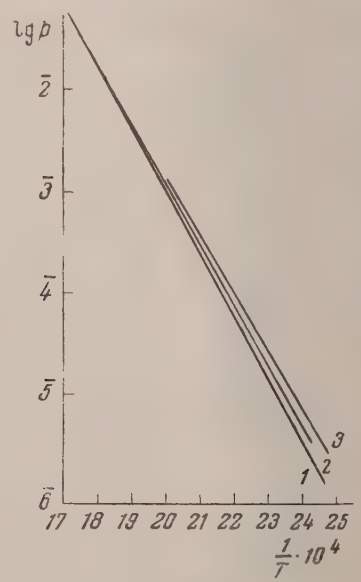


Рис. 7

Рис. 6. Сравнение данных различных авторов по зависимости давления насыщенного пара от обратной температуры для цинка: *1* — данные [4]; *2* — данные [5]; *3* — данные [6]; *4* — данные [7]; *5* — данные авторов статьи

Рис. 7. Сравнение данных различных авторов по зависимости давления насыщенного пара от обратной температуры для кадмия; *1* — данные [8]; *2* — данные [4]; *3* — данные авторов статьи

Опытные данные хорошо укладываются на прямой, построенной в координатах $\lg P - \frac{1}{T}$ (рис. 5).

Результаты вычисления теплоты сублимации кадмия при абсолютном нуле приведены в табл. 4.

Полученные данные по давлению насыщенного пара цинка и кадмия удовлетворительно согласуются с литературными, что видно из рис. 6 и 7. Некоторое отклонение от литературных данных в области низких температур, возможно, связано с небольшими отклонениями в показаниях термопары, которая калибровалась в приборе путем сравнения со стандартной.

Выводы

1. Методом изотопного обмена через диафрагму измерено давление насыщенного пара цинка в интервале температур 493—633° K.

2. Методом изотопного обмена через диафрагму измерено давление насыщенного пара кадмия в интервале температур 411—481° K.

3. Из экспериментальных данных вычислены теплоты сублимации цинка и кадмия при абсолютном нуле.

4. На основании экспериментальных работ показана применимость метода изотопного обмена с применением диафрагмы для определения давлений насыщенных паров металлов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 11.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов, В. И. Лозгачев и Н. Ф. Лебедев, ДАН, 102, 307, 1956.
2. Ан. Н. Несмеянов, Н. Ф. Лебедев, В. И. Лозгачев и Э. Г. Чудинов, Сессия Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г. Заседание Отделения технических наук, стр. 79, Изд-во АН СССР, 1955.
3. А. А. Жуховицкий, С. Н. Крюков, М. Е. Яницкая и А. Г. Голицын, ДАН, 127, 102, 1955.
4. Ан. Н. Несмеянов, Б. З. Иофа, А. А. Стрельникова и В. Г. Фирсов, Журн. физ. химии, 33, 1250, 1956.
5. J. D. McKinley, J. Vance, Journ. Chem. Phys., 22, 1120, 1954.
6. F. Coleman, A. Egerton, Phil. Trans. Roy. Soc., A234, 177, 1935.
7. J. Vence, C. Whitman, Journ. Chem. Phys., 19, 744, 1951.
8. A. Egerton, F. Raleigh, Journ. Chem. Soc., 123, 3024, 1923.

MEASUREMENT OF THE SATURATED VAPOR PRESSURE OF ZINC AND CADMIUM BY THE ISOTOPIC EXCHANGE METHOD

An. N. Nesmeyanov and *I. A. Il'icheva* (*Moscow*)

Summary

A description is presented of the measurement of the saturated vapor pressure of solid zinc and cadmium by the method of isotopic exchange through a membrane. As illustrated by zinc and cadmium the applicability of the method has been shown for measuring the vapor pressure of solid metals. The method consists in measuring the rate of exchange of atoms between two heated metallic specimens, of which one contains radioactive isotopes, the specimens being separated by a membrane with a calibrated opening. The exchange is followed by observation of the transition of the radioactive isotope from one specimen to the other.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

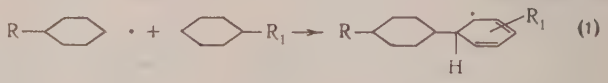
Т. XXXII 1958 №

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

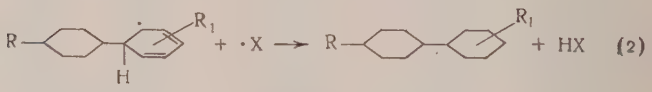
V. РАСПАД ПЕРЕКИСИ 4-НИТРОБЕНЗОИЛА В ТОЛУОЛЕ

Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян и Ю. Копытовский

В работе [1] нами были получены данные, подтверждающие предложенную ранее [2] схему образования дифенилов при распаде перекиси бензоила и ее замещенных в ароматических растворителях:



(1)

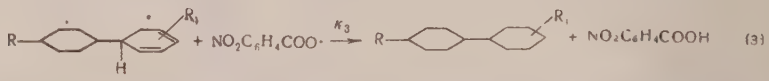


(2)

радикал X, в частности, может быть бензоатным радикалом.

Нами было показано, что при распаде перекиси 4,4-динитробензоила в дейтерированном бензоле и беспорядочно дейтерированном нитробензоле образующаяся нитробензойная кислота содержит дейтерий в количестве, соответствующем чисто статистической вероятности отщепления протия или дейтерия от молекул растворителя. Отсутствие изотопного эффекта указывает на то, что стадия перехода водорода к нитробензоатному радикалу не определяет скорости реакции образования нитробензойной кислоты.

Этот результат согласуется с механизмом образования нитробензойной кислоты согласно реакциям (1) и (2), в которых X является нитробензоатным радикалом:



(3)

Возникает вопрос: может ли нитробензоатный радикал отрывать «подвижный» водород из алкильной группы, присоединенной к ароматическому кольцу. Для выяснения этого вопроса мы исследовали распад перекиси 4-нитробензоила в толуоле, частично дейтерированном в метильной группе, а также в толуоле, частично дейтерированном в кольце.

Экспериментальная часть

Монодейтеротолуол $C_6H_5CH_2D$ получен из хлористого бензила путем разложения соответствующего магнийорганического соединения тяжелой водой, содержащей 99,8% дейтерия. Для получения толуола с различным содержанием дейтерия в метильной группе монодейтеротолуол разбавлялся обычным толуолом. Перекись 4-нитробензоила получена из 4-нитробензоилхлорида и Na_2O_2. Очистка перекиси производилась по методу, описанному ранее [3].

Толуол, дейтерированный в кольце, получен из бромдейтеробензола и йодистого метила по Фиттигу. Бромдейтеробензол получен бромированием дейтеробензола, приготовленного обменом с дейтеросерной кислотой по Ингольду [4].

Реакция распада перекиси проводилась в запаянных ампулах в растворах, тщательно освобожденных от воздуха; концентрация перекиси составляла 0,16 *моль/л*. После прогрева ампулы при 100° в течение 18 час. (время, достаточное для практического полного распада перекиси) выпавшая после охлаждения ампулы нитробензойная кислота отделялась и анализировалась на содержание дейтерия [1]. Поправка на содержание примесей в нитробензойной кислоте производилась следующим образом [1]. Нитробензойная кислота растворялась в большом избытке этилового спирта. При этом дейтерий из карбоксильной группы практически полностью обменивается на протий. После испарения спирта и удаления его остатков в вакууме повторно определялось содержание дейтерия в нитробензойной кислоте. Разность между первым и вторым определением содержания дейтерия принималась равной истинному содержанию дейтерия в нитробензойной кислоте *.

Полученные результаты и их обсуждение

При проведении распада в толуоле, дейтерированном как в метильной группе, так и в кольце, образовавшаяся нитробензойная кислота содержит дейтерий. В таблице собраны результаты опытов.

Необходимо было убедиться в том, что появление дейтерия в нитробензойной кислоте не является результатом водородного обмена между метильной группой толуола и нитробензойной кислотой. С этой целью раствор легкой нитробензойной кислоты (0,5 *г*) в дейтерированном толуоле (27 *мл*) прогревался при 100° в течение 24 час. Затем нитробензойная кислота выделялась из толуола так же, как и в основных опытах. Содержание дейтерия в толуоле 12,03% или в расчете на метильную группу 32,08%. Содержание дейтерия в нитробензойной кислоте после нагревания оказалось равным 0,04% или в расчете на карбоксильную группу 0,20%. При полном обмене последняя величина должна была бы равняться ~32%. Эти данные указывают на то, что обмен в условиях наших опытов или совсем не происходит или очень мал.

Содержание дейтерия в нитробензойной кислоте в зависимости от содержания дейтерия в толуоле. Концентрация перекиси бензоила 0,16 *моль/л*, температура 98 ± 2°

% дейтерия				Атомная доля дейтерия (рассчитанная)		
в толуоле		в нитробензойной кислоте до обмена	в нитробензойной кислоте после обмена	в кольце	в метильной группе толуола	в карбоксильной группе нитробензойной кислоты
кольце	в метильной группе					
—	12,03	1,58	0,20	—	0,321	0,069
—	8,74	0,97	(0,15)*	—	0,233	0,041
—	5,90	0,75	0,10	—	0,157	0,033
—	5,30	0,67	(0,09)	—	0,141	0,029
—	5,30	0,59	(0,09)	—	0,141	0,025
39,40	—			0,394	—	0,240
39,45	—			0,394	—	0,261

* В скобках приведены поправки, полученные интерполяцией.

Полученные результаты с несомненностью указывают на два пути образования нитробензойной кислоты: реакция (3) и

$$NO_2C_6H_4COO\dot{O} + CH_3C_6H_5 \rightarrow NO_2C_6H_4COOH + \dot{C}H_2C_6H_5. \qquad (4)$$

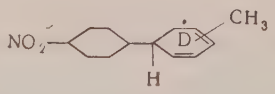
Данные, помещенные в таблице, позволяют определить долю нитробензойной кислоты, полученной по реакции (4), а также кинетический изотопный эффект для этой реакции. Обозначим через $d_ф$ содержание дейтерия в

* Этот метод внесения поправки предполагает знание содержания дейтерия в примеси. Мы принимали, что содержание дейтерия в примеси равно содержанию дейтерия в метилнитродифениле.

нитробензойной кислоте, полученной в толуоле, дейтерированном в колы ($D_ф$ содержание дейтерия в кольце). Очевидно

$$d_ф = \frac{k_3 xz D_ф}{k_3 xz + k_{6H} x A}, \quad (5)$$

где k_3 — константа скорости реакции (3), k_{6H} — константа скорости реакции (4)* при отщеплении протия, x и z – стационарные концентрации бензоатных радикалов и радикалов,



которые мы в дальнейшем будем называть z-радикалами, A — концентрация толуола. Аналогичное выражение можно написать и для содержания дейтерия в нитробензойной кислоте ($d_м$), полученной в толуоле, дейтерированном в метильной группе ($D_м$).

$$d_м = \frac{k_{6D} x A D_м}{k_{6D} x A D_м + k_{6H} x A (1 - D_м) + k_3 xz}. \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) дают следующее выражение для изотопного эффекта** k_{6H}/k_{6D}:

$$\frac{k_{6H}}{k_{6D}} = \frac{D_м (D_ф - d_ф)(1 - d_м)}{d_м [D_ф - D_м (D_ф - d_ф)]}. \quad (7)$$

Вычисленные по уравнению (7) величины изотопного эффекта для образцов толуола с различным содержанием дейтерия в метильной группе заключены в пределах от 1,79 до 2,17. При этих расчетах для величины $d_ф$ была принята средняя величина 0,250. Средняя величина для k_{6H}/k_{6D} равна 1,95. Полученная величина значительно меньше, чем для аналогичной реакции отрыва атома водорода от метильной группы толуола радикалом $CH_3COO^{\cdot}$, изотопный эффект для последней реакции равен 9,9 [5]. Причина расхождения пока неясна.

Долю β-нитробензойной кислоты, образующейся по реакции (4), можно найти из уравнения

$$\beta = \frac{k_{6H} x A}{k_{6H} x A + k_3 xz}. \quad (8)$$

Расчет по уравнению (8) дает $\beta = 0{,}365$. Эта величина, очевидно, зависит от условий опытов.

Стехиометрия распада перекиси нитробензоила в толуоле вместе с полученными данными позволяет определить отношение k_{6H}/k_1, где k_1 — константа скорости декарбоксилирования бензоатного радикала. Для отношения $\Delta БК/\Delta CO_2$ ($\Delta БК$ и ΔCO_2 — выходы нитробензойной кислоты и двуокиси углерода) можно написать выражение:

$$\frac{\Delta БК}{\Delta CO_2} = \frac{k_{6H} x A + k_3 xz}{k_1 x}. \quad (9)$$

---

* Обозначения констант одни и те же во всей серии статей.

** Изотопный эффект можно вычислить также только из данных, полученных в толуоле с различной степенью дейтеризации метильной группы. Однако при тех степенях дейтеризации, которые мы применяли, этот метот недостаточно точен.

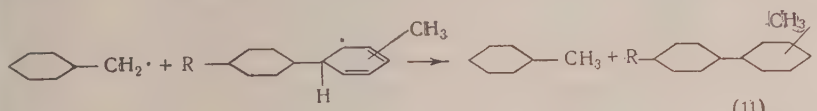
уравнений (9) и (8) следует

$$\frac{k_{6H}}{k_1} = \frac{\beta}{A}\frac{\Delta БК}{\Delta CO_2}. \qquad (10)$$

ичины $\Delta БК$ и ΔCO_2 были нами определены методом, описанным ранее . Для 100° $\Delta БК/\Delta CO_2 = 1{,}35$. Уравнение (10) дает

$$\left(\frac{k_{6H}}{k_1}\right)_{100°} = \frac{0{,}365}{9{,}42}\cdot 1{,}35 = 5{,}2\cdot 10^{-2}\ \textit{л/моль сек}.$$

Бензильные радикалы, образовавшиеся в результате отщепления атома дорода от метильной группы толуола, могут димеризоваться в дибензил и, соединяясь с фенильными радикалами, образовывать дифенилметан. которые авторы [6] находили дибензил при распаде перекиси бензоила толуоле. Другие авторы [7] находили дифенилметан, но только при соких концентрациях перекиси (1,2 *моль/л*). Заметим, что бензильные дикалы могут реагировать также с промежуточным радикалом, обра- ющимся по реакции (1), например:



(11)

этом случае появление бензильных радикалов не приводит к образова ию дибензила или дифенилметана в конечных продуктах реакции. Бен- льные радикалы могут реагировать по тому или иному пути в зависи- сти от условий протекания реакции.

Авторы выражают свою благодарность С. С. Медведеву за интерес к аботе и ее обсуждение.

Выводы

1. С применением толуола, дейтерированного в ядре или в метильной руппе, показано, что при распаде перекиси 4,4′-динитробензоила в то- уоле 4-нитробензойная кислота образуется в результате реакций (3) $R = NO_2C_6H_4$, $R_1 = CH_3$) и (4).

2. Доля нитробензоатных радикалов, реагирующих по реакции (3) ри концентрации перекиси в растворе 0,16 *M* и 100°, равна 0,365.

3. Изотопный эффект для реакции отрыва водорода от толуола ради- алом $NO_2C_6H_4COO^{\cdot}$ [реакция (4)] равен $k_{6H}/k_{6D} = 1{,}92$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
12.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Милютинская и Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **31**, 1019, 1957.
2. D. Hey, A. Nechvatel, T. Robinson, Journ. Chem. Soc., 2892, 1951; M. Jaquiss, M. Szwarc, Discuss. Farad. Soc., № 14, 246, 1953.
3. Р. И. Милютинская и Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **28**, 797, 1954.
4. C. K. Ingold, C. G. Raisin, C. L. Wilson, Journ. Chem. Soc., 915, 1936.
5. K. B. Wiberg, Chem. Rev., **55**, 713, 1955.
6. C. Rondestvedt, H. Blanchard, Journ. Amer. Chem. Soc., **77**, 1769, 1955.
7. D. Hey, Pengilli, Williams, Journ. Chem. Soc., 6, 1955.

STUDIES ON THE MECHANISM OF RADICAL REACTIONS. V

R. I. Milyutinskaya, *Kh. S. Bagdasaryan* and *Yu. Kopitovskiĭ*

(Moscow)

Summary

Using toluene deuterated in the nucleus or in the methyl group it has been sho that in the decomposition of 4,4′-dinitrobenzene dissolved in toluene 4-nitrobenzoic a is formed as the result of the reactions (3) ($R = NO_2C_6H_4$, $R_1 = CH_3^-$) and (4).

The fraction of nitrobenzoate radicals reacting according to (3) at 0.16 *M* concent tion of peroxide in the solution and 100° C is 0.365.

The isotopic effect in the pulling off of hydrogen from toluene by the NO_2C_6H COO radical (reaction 3) is $k_{6H}/k_{6D} = 1.92$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXII 1958 № 2

КИНЕТИКА МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

Н. К. Барамбойм

Деструкция высокополимеров, т. е. различные процессы, приводящие брыву, уменьшению длины макромолекул, под влиянием разнообраз. физических и химических воздействий наряду со спецификой, налаой высоким молекулярным весом, большими размерами макромоле. полимеров, имеет по существу и много общего с превращениями, терпеваемыми при аналогичных воздействиях на низкомолекулярные дества [1]. Однако имеется вид деструкции, специфически свойственный ько высокомолекулярным соединениям, связанный именно с больми размерами их молекул. Это деструкция под действием механичех сил — механическая деструкция.

Современная практика переработки высокополимеров встречается либо спользованием явления механической деструкции, либо с необходимоью учета ее при различных механических воздействиях на полимеры.

Несмотря на распространенность, а также большое теоретическое и кладное значение этого вида деструктивного воздействия, оно незаженно забыто и изучено совершенно недостаточно.

При рассмотрении немногочисленных опубликованных работ, посвяных проблеме механической деструкции, обращает на себя внимание утствие систематических исследований достаточно широкого круга сокополимеров, которые позволили бы сделать определенные обобщения я бы в первом приближении.

Основные работы, касающиеся собственно механической деструкции, выполнены нтересах технологии резины при исследовании процесса пластикации натурального некоторых видов синтетических каучуков. Так, работами Штаудингера [2], Буссэ Б. А. Догадкина [3], А. С. Новикова [3], И. Фарберова и М. Маргалиной [4], И. Жукова [5], Б. Кармина и Б. Бетц [6], Пика и Уотсона [7] с сотрудниками, ейдера [8] и целого ряда других исследователей установлен факт крекинга макроекул при пластикации, выяснены некоторые особенности механизма этого крега, влияние веществ, составляющих среду и т. д.

Другая серия обстоятельных работ относится к исследованию процесса размола люлозы преимущественно в водной среде.

Работами Кросса и Бивена [9], Швальбе [9], Кемпбелла [10], Стрейчена [11], Г. Хинчина [12], Кларка [10], Гесса [13], Фромма [13], Штейрера [14], Штаудина [15], Д. С. Добровольского [16] и ряда других исследователей выявлены основные ты процесса размола целлюлозы в водной и газовой среде, сделаны предположения осительно особенностей механического крекинга. Из других полимеров сравнительполно исследована механическая деструкция крахмала Фуллером, Штейрером [14], ссом [13] и особенно за последнее время С. М. Липатовым [17] с сотрудниками; деукция белковых веществ Кёном [18], Эдвардсом [19] и Рутом, Гессом [13], С. А вловым и Н. К. Барамбоймом [20, 21], а также полиизобутилена Г. Л. Слонимским, А. Каргиным [22] и др. Эти исследования, имея в большинстве случаев прикладной рактер, не дают достаточных оснований для обобщения и установления основных заномерностей этого своеобразного процесса. Имея в виду, что его изучение настоятельдиктуется не только нуждами современной технологии, но и возможностью использования для создания новой технологии новых высокоинтенсивных механохимических оцессов, мы в течение ряда последних лет подвергли изучению особенности процесса ханической деструкции ряда карбо- и гетероцепных полимеров различной структуры. я проведения деструкции в различных средах, как жидкостных, так и газовых, была именена разнообразная, в том числе и оригинальная, аппаратура, позволяющая вести оцесс в строго контролируемых условиях. Часть результатов, полученных нами, бы опубликована ранее [20, 21].

В настоящей статье мы коснемся только общей, количественной оц ки процесса механической деструкции ряда полимеров, предполагая р ложить специфику этого процесса в дальнейшем.

Прежде чем перейти к рассмотрению экспериментального материал необходимо представить себе, хотя бы в общих чертах, каковы возможн изменения свойств линейных, аморфных и кристаллических полимер при деформациях, которым они подвергаются в размалывающей аппар туре.

Как известно, в общем случае линейные полимеры проявляют упр гость, эластичность и течение; следовательно, при деформации возмож изменение равновесных межатомных и межмолекулярных расстояни взаимоперемещение отдельных участков цепей, изменение их конфигур ций и, наконец, взаимоперемещение цепей в целом. Принципиально ка дый из этих механизмов имеет временную зависимость, но различает порядком времен релаксации, и полимеры, как правило, обладают шир ким набором, «спектром» периодов релаксации. Диапазон «спектра» зав сит от гибкости цепей, которая, в свою очередь, является функцией хим ческого строения. Не вдаваясь в подробности этих зависимостей, мы тол ко укажем, что исследованные нами полимеры относятся к числу облада щих жесткими цепями и при ударном воздействии проявляют преимуш ственно упругость во всем диапазоне температур, примененных нами п деструкции.

Неравновесное, при быстром ударном воздействии, распределение ус лий между отдельными беспорядочно расположенными цепями прив дет, очевидно, к концентрации их на отдельных участках, и могут возни нуть необходимые условия для обрыва цепи. При оценке соотношения в роятности обрыва цепи или ее сдвига при деформации приближенно мо но исходить из сопоставления энергии химических ковалентных связ главной цепи и энергии межмолекулярного взаимодействия. Подобн расчеты, произведенные Н. В. Михайловым и В. А. Каргиным [23], д гидратцеллюлозы показали, что при идеальной параллельной уклад цепей взаимодействие на участке десяти звеньев уже соизмеримо с про ностью главной цепи. Однако, как это указывают авторы работы, для ра чета реальных соотношений необходим учет микро- и макронеоднородн стей, о которых имеется недостаточно данных, и вследствие этого подо ные расчеты являются весьма грубым приближением. Одно ясно, ч механическая деструкция в общем должна быть ограничена каким- пределом, который может быть приближенно установлен из соотношен энергии разрыва цепи главных валентностей и интенсивности межмолек лярных сил данного полимера, т. е.

$$M_\infty = \frac{EmS_2}{qS_1}, \qquad ($$

где M_∞ — предельный молекулярный вес при бесконечном времени д струкции. E — энергия химической связи, q — энергия межмолекуля ного взаимодействия на одно звено, m — молекулярный вес звена, S_1 — расстояние разрыва химической связи, S_2 — путь разрыва межмолек лярных связей.

Однако, так как разрыв межмолекулярных связей есть по существ не разрыв, а сдвиг, вязкое течение [23] и реальные полимеры, как указа выше, обладают микро- и макронеоднородностью, вычисленные значени M_∞ будут сильно заниженными. Современное же состояние физики и х мии полимеров не позволяет в достаточной степени учесть эти фактор почему подобные расчеты не являются убедительными. Практически пр емлемые величины M_∞ могут быть получены графическим методом из эк периментальных кинетических кривых экстраполяцией ΔM, как э

ідставлено схематически на рис. 1. Соотношение найденных при этом , для различных полимеров, как мы увидим далее, удовлетворительно ласуется с существующи- представлениями об их оении. Ограничившись ка этими двумя, подтвер- енными ранее для некото- х полимеров Гессом [13] едположениями, — возмож- стью механического кре- нга макромолекул и на- чием предела деструкции, ссмотрим эксперименталь- ю проверку этих предпо- жений.

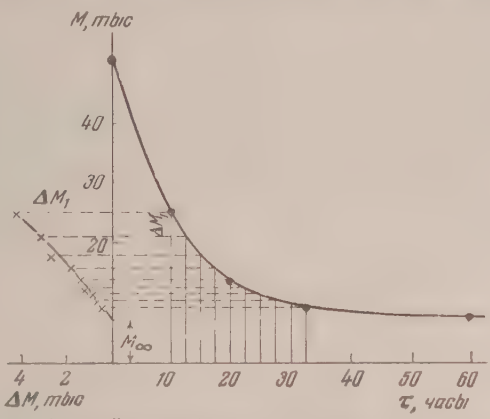


Рис. 1. Графический метод расчета предела механической деструкции M_∞ по экспериментальным кинетическим кривым, полистирол при — 10° С в воздухе

Кривые рис. 2 показыва- существенное снижение рактеристической вязкости рбо- и гетероцепных поли- ров по мере размола в воз- шной среде. Снижение вяз- сти, отмеченное на примере змола некоторых из при- денных на рис. 2 и ряда иных полимеров другими исследовате- ми [13—15, 18], является ближайшим и наиболее очевидным следствием ханической деструкции. Вследствие этого оно использовалось почти во х без исключения известных случаях для качественной и количествен- й характеристики механической деструкции самых разнообразных по- меров, вне зависимости от того, проводился ли этот процесс умышленно и был неизбежным следствием иных процессов. Особых препятствий я принятия характеристической вязкости как качественного показа- ля наличия механической деструкции, как будто, не имеется. Что ка- ется возможности количественной оценки деструкции, то, учитывая зличие функциональной зависимости вязкости от молекулярного веса я различных полимеров, даже при прочих равных условиях, можно итать характеристическую вязкость приемлемой только для каждого лимера в отдельности. Сравнение хода деструктивных процессов для зличных полимеров проведено нами после вычисления по вискозимет- ческим данным молекулярного веса с применением однотипных урав- ний, учитывающих особенности каждого из полимеров и проверенных угими методами определения молекулярного веса. Само собою разу- ется, что определения характеристической вязкости при этом прове- ны в условиях, соответствующих данному уравнению. Ход кинетиче- их кривых рис. 3 свидетельствует о наличии предела деструкции. Эти еделы, найденные графическим методом, для рассматриваемых поли- ров имеют следующий порядок M_∞ соответственно: поливинилацетат 000, ацетилцеллюлоза 10 000, полиметилметакрилат 9000, полистирол 00, поливиниловый спирт 4000. Это подтверждает высказанное выше едположение, что если пределом химической или термической деструк- и может быть не только мономер, но даже и продукты его расщепления, пределом механической деструкции является фрагмент цепи, величина торого при прочих равных условиях является функцией химической роды полимера. Эта характерная особенность механической деструк- и, отличающая ее от других видов, наблюдалась для всех исследован- х до сего времени полимеров. Предел, по всей вероятности, для каждого лимера в общем случае зависит не только от его химической природы, и является функцией температуры, среды и частоты механического здействия. Причины этого будут рассмотрены в дальнейших статьях.

Анализируя форму кинетических кривых рис. 3 и используя понят о пределе деструкции, нам удалось установить методом постепенн приближений, что кривые хорошо могут быть описаны уравнением

$$M_\tau = Ae^{-k\tau} + M_\infty, \quad ($$

где $A = M_0 - M_\infty$. M_τ — молекулярный вес в момент τ, τ — время д струкции, M_0 — начальный молекулярный вес, k - константа деструкци

Константа деструкции оказалась, естественно, различной для разли ных полимеров, например: полиметилметакрилат 0,1200, полистир 0,0945, поливинилацетат 0,0468, поливиниловый спирт 0,0237.

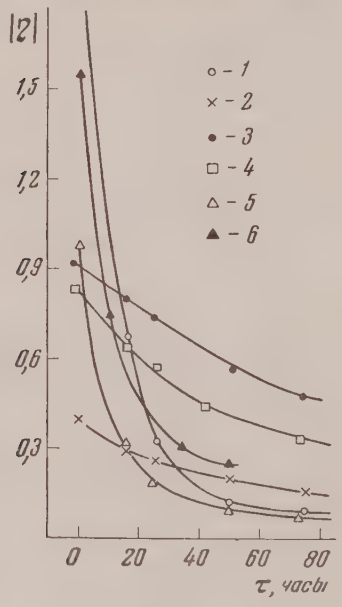


Рис. 2

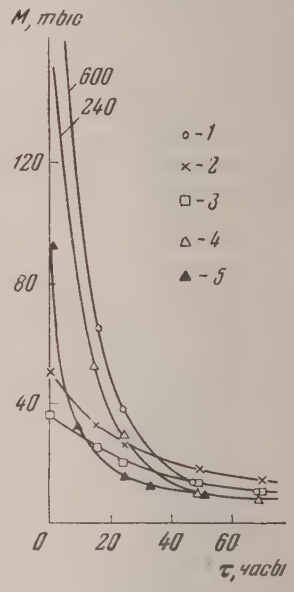


Рис. 3

Рис. 2. Изменение характеристической вязкости η взависимости от времени механ ческой деструкции для различных полимеров: *1* — полиметилметакрилат, *2* — пол винилацетат, *3* — поливинилхлорид, *4* — поливиниловый спирт, *5* — полистиро *6* — ацетилцеллюлоза

Рис. 3. Изменение молекулярного веса различных полимеров, в зависимости от врем ни механической деструкции; *1* — полиметилметакрилат, *2* — поливинилацетат, *3* — п ливиниловый спирт, *4* — полистирол, *5* — ацетилцеллюлоза

Эти константы рассчитаны для приведенных к единому начальном $M_0 = 34\,000$ кинетических кривых рис. 3. Сопоставление констант показ вает, что в этих условиях исследованные поливиниловые производные п скорости механической деструкции располагаются в ряд:

полиметилметакрилат > полистирол > поливинилацетат > поливиниловый спирт

Взаиморасположение полимеров в этом ряду, по нашему мнени определяется соотношением следующих двух факторов, влияющих н скорость деструкции при прочих равных условиях. Во-первых, очевидн чем более жестки цепи полимера, тем вероятнее разрыв макромолеку так как взаимоперемещение участков цепей, изменение их конфигураци и перераспределение усилий существенно затруднены. Во-вторых, пр равной плотности энергии удара, приходящейся на единицу объема пол мера, напряжения, перераспределяющиеся между цепями, в этом объем

дут тем больше, чем меньше цепей проходят через него, т. е. чем менее лотной упаковкой обладает данный полимер. Это не только оправдывает положение первых трех членов ряда, но и поливинилового спирта, таковка которого допускает расположение примерно четырех цепей в ечении, соответствующем одной цепи полистирола.

Уравнение (2) может быть получено и из теоретических соображений, спользуя понятие предела деструкции. Если деструкция идет с M_0 о M_∞, т. е. в этом процессе участвует отрезок цепи, равный $M_0 - M_\infty$, скорость ее тем больше, чем длиннее цепь, то можно положить, что зроятность обрыва, а следовательно, и скорость в момент τ пропорциональна длине участка цепи, который в этот момент подвергается еструкции, равного, соответственно, $M_\tau - M_\infty$,

$$v = k(M_\tau - M_\infty). \tag{4}$$

 другой стороны, очевидно,

$$v = -\frac{d(M_\tau - M_\infty)}{d\tau}. \tag{5}$$

Приравнивая (4) и (5) и разделяя переменные, получим

$$\frac{d(M_\tau - M_\infty)}{(M_\tau - M_\infty)} = -k\,d\tau.$$

Интегрируя это равенство, найдем

$$\ln(M_\tau - M_\infty) = -k\tau + C.$$

Значение константы интегрирования C получим, положив $\tau = 0$, при этом, очевидно, $M_\tau = M_0$ и, следовательно,

$$C = \ln(M_0 - M_\infty),$$

отсюда

$$\ln(M_\tau - M_\infty) - \ln(M_0 - M_\infty) = -k\tau$$

или

$$\ln\frac{M_\tau - M_\infty}{M_0 - M_\infty} = -k\tau,$$

что после потенцирования дает равенство

$$\frac{M_\tau - M_\infty}{M_0 - M_\infty} = e^{-k\tau};$$

следовательно,

$$M_\tau = (M_0 - M_\infty)\,e^{-k\tau} + M_\infty$$

или, так как $M_0 - M_\infty = A$,

$$M_\tau = Ae^{-k\tau} + M_\infty,$$

т. е. уравнение кинетики деструкции (2), полученное нами эмпирически при анализе кривых рис. 3. По внешнему виду это уравнение аналогично уравнению кинетики химической реакции первого порядка и отличается тем, что концентрации в данном случае заменяются величинами, пропорциональными длине отрезка цепи, участвующего в механической деструкции.

Для дальнейшего анализа кинетики деструкции необходимо принять какой-то показатель, характеризующий степень деструкции.

Кун [1] при рассмотрении химической деструкции применил д. этой цели величину $\alpha = s/n$, где s — количество связей, разорванных данный момент, а n — их общее число; Б. Кармин и Б. Бетц [6] при из чении пластикации — пластичност определяемую стандартным методо Пик и Уотсон [7] при пластикац каучуков — эффективность пласт кации, равную $(n - n_0)/n_0$, где n_0 начальное число цепей в систем а n — в данный момент и т. д.

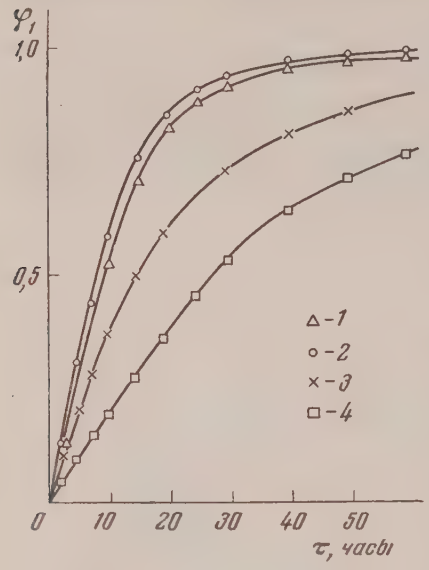


Рис. 4. Изменение степени деструкции φ_1 различных полимеров в зависимости от времени механической деструкции: 1 — полистирол, 2 — полиметилметакрилат, 3 — поливинилацетат, 4 — поливиниловый спирт

В большинстве же случаев не и пользовали специальный показател а просто оперировали величин молекулярного веса или даж характеристической вязкости.

Из приведенных показателей н иболее определенным являет $\alpha = s/n$, и это отношение в несколь преобразованном виде анализирует нами в дальнейшем наряду с др гими, вновь предлагаемыми. Опер ровать просто молекулярным вес или величиной, ей пропорционал ной, нам кажется нецелесообразны так как она отображает состоян полимера в данный момент, а не ст пень деструкции, т. е. ничего не г ворит ни о предшествующем проце се, ни о дальнейших возможностя Показатель $(n - n_0)/n_0$, примененны Пиком и Уотсоном, нам кажетс недостаточно определенным, так как, во-первых, не отражает понят о пределе, характерном для механической деструкции, а во-вторых, н имеет четкого интервала изменения, так как возрастает от нуля до ве личины, зависящей от начального состояния, характеризуемого n_0.

Удобным показателем степени деструкции может быть величина

$$\varphi_1 = \frac{M_0 - M_\tau}{M_0 - M_\infty}, \tag{6}$$

являющаяся отношением снижения молекулярного веса в данный момент к предельно возможному снижению. φ_1 для любого полимера изменяется в пределах от 0 до 1, так как до деструкции при $\tau = 0$ $M_\tau = M_0$ и $\varphi_1 = 0$ а при ее окончании $M_\tau = M_\infty$ и $\varphi_1 = 1$. Этот показатель обладает четким интервалом изменения, отражает для данного полимера ход деструкции с учетом ее предела, а зависимость от M_0, неизбежная в данном случае, не отражается на интервале.

Зависимость $\varphi_1 = f(\tau)$ представлена на рис. 4, из которого следует, что полистирол и полиметилметакрилат сравнительно быстро приближаются к пределу деструкции, несколько медленнее поливинилацетат и еще медленнее поливиниловый спирт. Это, естественно, находится в соответствии с установленной ранее (2) зависимостью $M_\tau = f(\tau)$, так как, выражая M_τ для (6) через (2), получим

$$\varphi_1 = 1 - e^{-k\tau}. \tag{7}$$

Выражая M_τ через φ_1, мы получим

$$M_\tau = M_0 - \varphi_1 A. \tag{8}$$

Если выразить степень деструкции через относительное число разорванных в момент τ связей и возможное число разрывов, как это делал

и [1]

$$\varphi_2 = \frac{n_\tau}{n_0}, \tag{9}$$

имея в виду, что

$$n_0 = \frac{M_0 - M_\infty}{M_\infty} = \frac{A}{M_\infty}, \tag{10}$$

$$n_\tau = \frac{M_0 - M_\tau}{M_\tau}, \tag{11}$$

лучим

$$\varphi_2 = \frac{(M_0 - M_\tau) M_\infty}{(M_0 - M_\infty) M_\tau} \tag{12}$$

ли

$$\varphi_2 = \varphi_1 \frac{M_\infty}{M_\tau}. \tag{13}$$

этом случае M_τ может быть выражено через n_0 и φ_1, из (2), (3), (6) (10)

$$M_\tau = M_\infty (1 + n_0 e^{-k\tau}) \tag{14}$$

$$M_\tau = M_\infty [1 + n_0 (1 - \varphi_1)]. \tag{15}$$

Изображенные на рис. 5 кривые $\varphi_1 = f(\tau)$ и $\varphi_2 = f(\tau)$ для трех полиеров показывают, что φ_2 имеет преимущество на конечных стадиях деструкции, давая более четкую картину различия в приближении к пределу деструкции. Однако, так как φ_2 отражает ход деструкции только с чки зрения скорости разрыва связей, она отнюдь не исключает применения φ_1, а расширяет возможности описания процесса деструкции.

Как уже было сказано, φ_1 и φ_2 включают величину M_0, что неудобно ля сравнения состояния деструктированных полимеров, имевших различное M_0 до начала деструкции. того можно избежать, если исходить не из начального состояния полимера, т. е. M_0, которое ожет быть различно, а из конечного состояния, характерного для анного полимера при прочих авных условиях, т. е. из предела деструкции M_∞. Если положить $\varphi_3 = M_\infty/M_\tau$, то эта величина, изменяясь в общем от уля при бесконечно большом олекулярном весе до единицы, ри достижении предела деструкции может описать и позволяет равнивать любые состояния полимера. Условно даже исходное остояние до деструкции, характеризуемое M_0, может быть представлено, как имеющее определенную тепень деструкции от бесконечности

Соотношение степени деструкции выражений через φ_1, φ_2, φ_3 в зависимости от молекулярного веса исходного полимера

$M_\infty = 700$, $M_\tau = 30\,000$ Показатель	Молекулярный вес M_0		
	240 000	93 000	34 000
$\varphi_1 = \frac{M_0 - M_\tau}{M_0 - M_\infty}$	0,9	0,73	0,148
$\varphi_2 = \frac{(M_0 - M_\tau) M_\infty}{(M_0 - M_\infty) M_\tau}$	0,21	0,17	0,0346
$\varphi_3 = \frac{M_\infty}{M_\tau}$	0,234	0,234	0,234
$\frac{M_\infty}{M_0}$	0,028	0,075	0,206

$$\varphi_3 = \frac{M_\infty}{M_0},$$

то особенно важно (из равенства φ_3) для различных образцов деструктированного полимера вне зависимости от величины M_0, которым они бладают до деструкции, следует равенство их молекулярного веса, что е имеет места для φ_1 и φ_2. Это опять-таки не говорит о целесообразности

замены φ_1 и φ_2 на φ_3 во всех случаях для анализа процесса деструк каждая из этих величин описывает наглядно одну из сторон проце а сумма их оправдана для разносторонней оценки.

Зависимость степени деструкции, выраженной различными соотно ниями, от M_0 при достижении определенного M_τ, представлена на п мере полистирола в таблице, данные которой наглядно свидетельств о степени зависимости φ_1 и φ_2 от M_0 и о постоянстве φ_3. На рис. 6 изоб жена зависимость этих трех показателей от M_0 для различных достигну M_τ. Как и следовало ожидать, бо резко зависимость выражена в об сти низких M_0. Интересно отмет

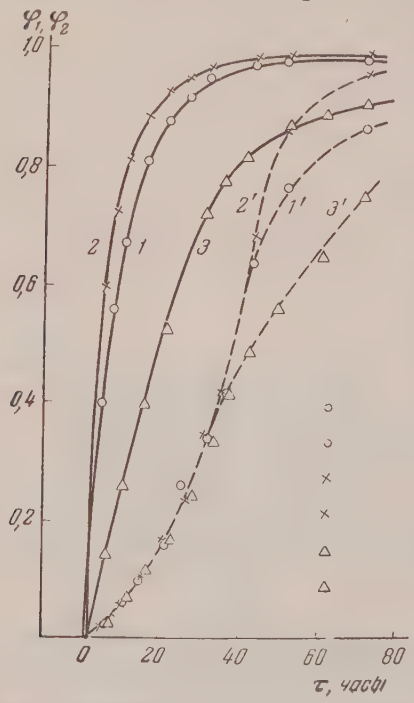


Рис. 5. Изменение степени деструкции φ_1 и φ_2 различных полимеров в зависимости от времени механической деструкции, *1*— φ_1, *1'* — φ_2 (полистирол); *2* — φ_1, *2'* — φ_2 (полиметилметакрилат); *3* — φ_1, *3'* — φ_2 (поливинилацетат)

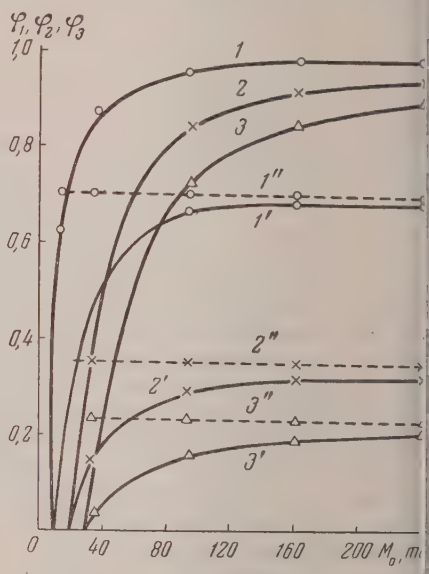


Рис. 6. Изменение степени деструк выраженной через φ_1; φ_2; φ_3 от моле лярного веса исходного полимера: *1*— *1'* — φ_2, *1''* — φ_3 при $M_\tau = 10\,000$; *2* — *2'* — φ_2, *2''* — φ_3 для $M_\tau = 20\,000$; *3* — *3'* — φ_2, *3''* — φ_3 для $M_\tau = 30\,000$

что при определенном достигнутом M_τ для данного полимера степ деструкции, выраженная φ_1 и φ_3, равны между собой, что соответст ет точке пересечения кривых φ_1 и φ_3. Это значение M_τ может быть по чено из равенства $\varphi_1 = \varphi_3$, приводящего к квадратному уравнению в

$$M_\tau^2 - M_0 M_\tau + M_\infty A = 0,$$

корни которого

$$M_\tau = M_0 \text{ и } M_\tau = M_0 - M_\infty.$$

Первое значение очевидно, а второе показывает, что равнозначность и φ_3 имеет место при деструкции, соответствующей уменьшению исх ного молекулярного веса на величину, равную пределу деструкции. подтверждается и кривыми рис. 6, где точки пересечения φ_1 и φ_3 соотв ствуют $M_0 = M_\tau + M_\infty$. Из вышеизложенного следует, что в зависи сти от того, какая из сторон процесса механической деструкции нас ин ресует, мы можем его характеризовать различными соотношениями, в

ражающими степень деструкции, каждое из которых дает представление об одном из этих взаимосвязанных следствий процесса — снижении молекулярного веса, числа разрывов цепочек или приближении к возможному пределу разрушения.

Следует особо отметить, что предложенные показатели степени деструкции вполне пригодны для описания любого деструктивного процесса.

Такова в общих чертах кинетика процесса механической деструкции без учета влияния среды, температуры и прочих внешних факторов. Их влияние весьма существенно и будет рассмотрено в последующих статьях.

Выводы

1. Показано, что скорость и предел механической деструкции аморфных полимеров зависит от их химической природы.
2. Дано уравнение кинетики деструкции аморфных полимеров.
3. Предложены показатели степени деструкции, дающие разностороннее описание процесса.

Технологический институт легкой промышленности и Институт физической химии Академии наук СССР
Москва

Поступила 13.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 94, 95.
2. M. Staudinger, Kolloid.-Zs., 51, 71, 1930.
3. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947, стр. 282.
4. И. Фарберов, Ю. Марголина, Журн. резин. пром-сти, № 3, 230, 1935.
5. И. И. Жуков, В. А. Комаров, К. И. Грибова, Н. Л. Селиванова, Синтетический каучук, № 4, 1936.
6. Б. Кармин и Б. Бетц, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 129—137.
7. M. Pike a. W. F. Watson, Journ. Polymer Sci., 9, 229, 1952.
8. P. Schneider, Kautschuk u. Gummi, 6, 21, 1953.
9. Х. Швальбе, Приготовление бумажной массы. Размол, Гостехиздат, 1935.
10. J. Klark, Hingh Polymers, V. F. 1943.
11. J. Strachan, Paper Maker a. British Paper Trade Journ., 11, 1945.
12. Я. Г. Хинчин, Бумажная промышленность, 12, 22, 1934.
13. K. Hess, E. Steurer, H. Fromm, Kolloid.-Zs., 98, 148, 1942.
14. E. Steurer, K. Hess, Zs. phys. Chem., 7, 193, 3/4, 248, 1944.
15. H. Staudinger, Kolloid.-Zs., 51, 71, 1930.
16. Д. С. Добровольский, Бумажная промышленность, 3, 11, 1952.
17. С. М. Липатов, М. С. Шульман, Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 272—283; С. М. Липатов, Б. А. Карцовник, М. С. Шульман, Колл. журн., 12, 286, 1950; М. С. Шульман, С. М. Липатов, Колл. журн., 14, 136, 1952.
18. R. Kohen, Arch. Biochem., 4, 145, 1944.
19. B. Edwards a. J. Routh, Journ. Biolog. Chem., 6, 154, 1944.
20. С. А. Павлов, Н. К. Барамбойм, Колл. журн., 11, 420, 1949.
21. Н. К. Барамбойм, Колл. журн., 13, 84, 1951; Легкая промышленность, 4, 22, 1950; Научные труды МТИЛП, Сборн., № 4, 104, 1953.
22. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцова и М. Льюис-Риера. ДАН, 93, 3, 523, 1953.
23. Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, Труды 4-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1948, стр. 138—158.

THE KINETICS OF THE MECHANICAL DESTRUCTION OF HIGH POLYMERS

N. K. Baramboim (Moscow)

Summary

The rate and the limit of the mechanical destruction of amorphous polymers have been shown to depend upon their chemical nature. An equation has been presented for the rate of the destruction. Destruction parameters have been proposed permitting a detailed description of the process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПРИТЯЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Б. В. Дерягин и И. И. Абрикосова

Наряду с известными валентными силами, имеющими сравнительно малый радиус действия и практически исчезающими при межатомных расстояниях, равных нескольким ангстремам, между любыми атомами или молекулами действуют силы притяжения, величина которых падает с расстоянием значительно медленнее. Эти так называемые молекулярные силы лежат в основе фундаментальных явлений молекулярной физики и физической химии: поверхностного натяжения, капиллярности, капиллярной конденсации, физической адсорбции и других. Молекулярные силы определяют большинство свойств жидкостей — их вязкость, теплоту испарения, взаимную растворимость.

Наличие сил притяжения между атомами и молекулами приводит, естественно, к появлению аналогичных сил «молекулярного притяжения» и между двумя макроскопическими телами, поверхности которых сближены до очень малых расстояний. Существование подобных сил между коллоидными частицами и их роль в коагуляции были допущены в [1] и далее учтены в первой количественной теории устойчивости коллоидов [2, 3] наряду с силами отталкивания диффузных двойных ионных слоев сближающихся частиц. Таким образом, вопрос о существовании и вычислении силы или энергии молекулярного взаимодействия макрочастиц как функции расстояния между ними является одним из основных вопросов в теории устойчивости и коагуляции коллоидов. Помимо прикладного значения в области поверхностных явлений (проблемы устойчивости и коагуляции коллоидных и аэрозольных систем, развития теории флотации, крашения, а также для понимания свойств тонких пленок и процессов конденсации и полимолекулярной адсорбции), экспериментальное исследование молекулярного взаимодействия между телами помогает выяснить физическую природу сил молекулярного притяжения и может служить проверкой соответствующих теорий.

Существующие теории молекулярных сил между микро- и макрообъектами и их критика

Согласно расчетам Лондона [4], энергия взаимодействия между отдельными атомами или молекулами на расстояниях, больших по сравнению с их размерами, обратно пропорциональна шестой степени расстояния между ними. Закон Лондона может быть записан в следующем виде:

$$U = -C/r^6, \qquad (1)$$

где U — энергия молекулярного взаимодействия двух частиц, разделенных расстоянием r, C — всегда положительная константа, постоянная для данного сорта атомов; так как сила дается выражением $F = -dU/dr$, то ван-дер-ваальсовы силы притяжения изменяются обратно пропорционально седьмой степени расстояния между молекулами.

Теория Лондона имеет свои пределы применения, а именно, расчет Лондона становится несправедливым не только при очень малых расстоя-

ях между атомами, когда перекрываются их собственные волновые нкции, но и при достаточно больших расстояниях, когда необходимо итывать эффект электромагнитного запаздывания, связанный с конечй скоростью распространения электромагнитных волн c. Электромагтное запаздывание было учтено Казимиром и Польдером [5] при помощи антовой электродинамики. Согласно их теории при $r \gg \lambda_i$, где λ_i — ины волн поглощения (испускания) данного атома, энергия взаимодейвия двух атомов со статической поляризуемостью α есть

$$U = -(23/4\pi)\, hc\alpha^2/r^7,$$

ли

$$U = -C_1/r^7,$$

е

$$C_1 = 251\, e^2\alpha^2. \tag{2}$$

десь h, c и e имеют обычный смысл. Сила притяжения двух атомов в этом редельном случае меняется с расстоянием по закону r^{-8}.

Рассмотрим теперь равнодействующее молекулярное взаимодействие жду макроскопическими объектами. Обычно, ссылаясь на аддитивность ондоновских сил, рассчитывают притяжение между объектами, состоями из большого числа молекул, считая энергию их притяжения равной мме энергий притяжения между всеми парами молекул, составляющими нные тела. Так, энергия взаимодействия двух бесконечных пластин, ходящаяся на единицу поверхности, получается, по де-Буру [6] и амакеру [7], равной

$$u = -A/12\pi H^2, \tag{3}$$

сила, действующая на единицу поверхности, будет

$$f = A/6\pi H^3. \tag{3'}$$

десь H — кратчайшее расстояние между телами; A — константа, котоая зависит от природы тел и равна произведению $\pi^2 q^2 C$, где q — концепрация частиц. Если проводить аналогичные расчеты с учетом эффекта лектромагнитного запаздывания, то в предельном случае достаточно льших расстояний получим для энергии, приходящейся на единицу оверхности параллельных пластин, выражение

$$u = -A_1/30\pi H^3, \tag{4}$$

для силы, действующей на единицу поверхности, формулу

$$f = A_1/10\pi H^4.$$

десь

$$A_1 = \pi^2 q^2 C_1. \tag{4'}$$

Допустимость подобного распространения свойств аддитивности лондоовских сил ни теоретически, ни экспериментально никем не обоснована. тот способ был бы законен лишь для неосуществимого случая двух сильно разреженных тел, т. е. газов, разделенных зазором. Для конденсированых же тел атомные и молекулярные характеристики, в частности необходимые для расчета констант A и A_1, поляризуемость α и ионизационный потенциал I, изменены по сравнению со свойствами изолированных атоов и молекул, благодаря взаимному влиянию соседних частиц. Таким образом, допуская строгую аддитивность, мы, чтобы быть последовательыми, должны брать α и I изолированных молекул, что, заведомо, вносит шибку.

Помимо отсутствия физической строгости в таком подходе необходимо отметить, что практически оказывается всегда очень трудным расчет контант C и C_1 даже для изолированных атомов и молекул. В большинстве

случаев расчет не доводится до количественных результатов и остае неясным, как это можно сделать. В таких случаях ничего не остает как только находить поляризуемость из данных по рефракции тверд тел и подставлять, таким образом, характеристики конденсированной сре в формулы Лондона, справедливые для взаимодействия отдельных атом

Совершенно новая и общая теория молекулярного притяжения мез конденсированными телами была создана на существенно иной осн Е. М. Лифшицем [8]. Эта теория является макроскопической, для характерно отсутствие каких-либо специальных допущений о зак взаимодействия отдельных атомов. Основная идея теории состоит в т что взаимодействие тел рассматривается как осуществляющееся че посредство флуктуационного электромагнитного поля, которое все присутствует внутри всякой поглощающей среды и выходит за ее п делы. Это поле не исчезает и при абсолютном нуле температуры, ко оно связано с нулевыми колебаниями поля излучения. Такой метод об дает полной общностью, т. е. применим к любым телам при любых тем ратурах; в нем автоматически учитывается эффект электромагнитн запаздывания. Е. М. Лифшиц выводит формулу для силы притяжения действующей на 1 *см*² поверхности каждого из тел, разделенных щел *H*. Эта формула упрощается в двух предельных случаях.

1. Если *H* мало по сравнению с основными длинами волн спектра п глощения вещества, то

$$f \approx \frac{h}{8\pi^2 H^3} \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}\right)^2 d\zeta,$$

т. е. сила пропорциональна H^{-3}. Здесь h — постоянная Планка, ε — д электрическая проницаемость вещества, являющаяся функцией част ω; $i\zeta$ — мнимая часть аргумента ε (ω рассматривается в этой теории к комплексная величина).

2. Если *H* велико по сравнению с основными длинами волн, то мож показать, что

$$f = \frac{hc}{H^4} \frac{\pi^2}{240} \left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 1}\right)^2 \varphi(\varepsilon_0),$$

где c — скорость света, ε_0 — электростатическое значение диэлектри ской проницаемости, а $\varphi(\varepsilon_0)$ дается графически или таблицей

$1/\varepsilon_0$	0	0,025	0,1	0,25	0,5	1
$\varphi(\varepsilon_0)$	1	0,53	0,41	0,35	0,35	0,35

В этом случае, следовательно, сила пропорциональна H^{-4} и завис только от ε_0.

Методика измерений

Поставленная задача сопряжена с большими экспериментальны трудностями, успешное преодоление которых в значительной степе зависит от удачного выбора формы и материала объектов исследован.

Объекты исследования. По ряду причин выгодно одному из объ тов придать плоскую форму, а другому — сферическую, в соответствии с чем мы из яли силу притяжения между пластинкой площадью 4 × 7 *мм*² и сферической лин (радиус кривизны 5—25 *см*). В этом случае облегчается юстировка поверхностей, бо сложная в случае двух пластин, а кратчайшее расстояние между телами можно достат но точно замерить по диаметрам колец Ньютона. Кроме того, такие объекты позволя изучить зависимость сил от радиуса кривизны сферической поверхности и благода

ту отделить пропорциональные радиусу молекулярные силы от различных маскирующих эффектов, связанных, например, с поверхностной электризацией.

Соотношение, устанавливающее пропорциональность молекулярного притяжения радиусу сферы, было получено в виде (см. [9]):

$$F(H) = 2\pi R u(H), \tag{7}$$

где $F(H)$ — сила притяжения между сферой и плоской пластинкой, R — радиус сферы и $u(H)$ — энергия взаимодействия между двумя бесконечными пластинами той же природы в той же среде, приходящаяся на 1 $см^2$, H — кратчайшее расстояние между поверхностями.

В качестве основного материала для изготовления образцов мы выбрали кварцевое стекло, так как, во-первых, его прозрачность дает возможность применить наиболее точный оптический метод определения величины зазора; во-вторых, его поверхность можно легко наилучшим образом отполировать и, наконец, в-третьих, такие поверхности не портятся под действием различных эффективных методов очистки.

Ввиду малости сил притяжения между макрообъектами желательно взять также для объектов материалы, характеризующиеся при прочих равных условиях большими силами взаимодействия. Как следует из теории Е. М. Лифшица, в случае достаточно больших расстояний между телами величина силы взаимодействия зависит только от электростатического значения диэлектрической проницаемости ε_0. Из числа диэлектриков с большим значением ε_0 наиболее пригодными для наших измерений оказались галогениды таллия. Была проведена серия измерений взаимодействия между пластинкой и линзой, изготовленными из смешанного кристалла TlBr и TlJ (42,5 и 57,5% соответственно).

Наибольшая сила взаимодействия и простота расчета делают интересным объектом исследования металлы, но тут мы сталкиваемся с необходимостью существенно усложнить метод измерения величины зазора. Более простым в методическом отношении является случай металл — прозрачный диэлектрик, так как при этом можно сохранить оптический метод измерения зазора. В соответствующих опытах в качестве объектов мы брали линзу из кварцевого стекла, а кварцевую пластинку покрывали хромом испарением в вакууме. Сравнительно небольшой коэффициент отражения света от поверхности хрома позволял наблюдать достаточно контрастные кольца интерференции в зазоре между поверхностями металла и кварца.

Измерения сил притяжения между выбранными объектами проводились на воздухе и в вакууме. Величина силы притяжения, как и следует из теории, не зависит от присутствия воздуха в зазоре между телами, но методически оказалось более удобным проведение опытов в вакууме (от $1 \cdot 10^{-1}$ *мм* рт. ст. до нескольких *мм* рт. ст.)

Методы измерения силы взаимодействия между твердыми телами. Весы с обратной связью. Основная трудность измерения сил молекулярного притяжения между телами состоит в том, что эти силы F, заметные лишь на очень малых расстояниях, быстро увеличиваются с дальнейшим уменьшением расстояния H. Поэтому, если мы достаточно приблизим две поверхности, то они прилипнут друг к другу. Очевидно, что для решения задачи необходимы весы, которые, с одной стороны, обладают большим направляющим моментом, с другой,— должны иметь высокую чувствительность, т. е. должны удовлетворять противоречивым для обычных весов требованиям.

Выход из этого затруднения удалось найти, применив к весам метод, аналогичный отрицательной обратной связи [10]. Идея этого метода состоит в том, что перемещение коромысла весов из положения равновесия x (или угол поворота α) тем или иным способом вызывает электрический ток i, создающий электромагнитную реакцию M, действующую на коромысло весов и возвращающую его обратно в положение равновесия. Весы при этом становятся в обычном понимании более грубыми, но так как в них о перегрузке можно судить не по перемещению, а по силе тока, измеряемой микроамперметром, то фактически чувствительность можно значительно повысить.

Сила взаимодействия между плоской поверхностью пластинки P и выпуклой поверхностью сферической линзы L измерялась при помощи специальных весов коромыслового типа (рис. 1) [11]. Длина коромысла составляла 35 *мм*, вес — 0,1 *г*. Пластинка P накладывалась на конец коромысла, а линза L помещалась на независимой от коромысла подставке так, что расстояние H между ними было достаточно малым. На другой конец коромысла наклеивалось зеркальце S. Коромысло было жестко связано с рамкой R (15—20 витков проволоки), помещенной в поле постоянного магнита (рис. 2).

Обратная связь обеспечивалась пропусканием через рамку R тока от чувствител ного фотоэлектрического датчика, «следящего» за поворотом коромысла. Датчик п ворота коромысла весов состоял из растрового фотореле и однокаскадного усилител Схема растрового фотореле представлена на рис. 3. При помощи конденсора K луч источника света L освещали линейный (типографский) растр P_1 (стеклянная пласти ка с чередующимися прозрачными и непрозрачными полосами равной толщины) пройдя объектив O_1, фокусировались на зеркальце S (соответствующий ход лучей из бражен сплошными линиями). При помощи объектива O_1, зеркальца S и второго объе тива O_2 с тем же фокусным расстоянием действительное изображение растра P_1 отбра сывалось (пунктирные линии) в плоскости второго растра P_2 с той же линеатуро

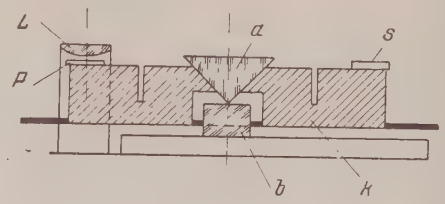


Рис. 1

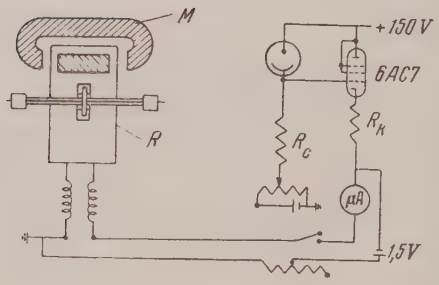


Рис. 2

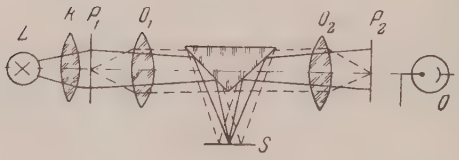


Рис. 3

Малейший поворот зеркальца менял положение изображения первого растра относительно второго растра, увеличивая или уменьшая величину просветов. Пройдя через второй растр, свет падал на сурьмяно-цезиевый вакуумный фотоэлемент СЦВ-3, управляющий сеткой усилительной лампы.

При определенном нулевом положении коромысла ток в рамке был равен нулю ($i_0 = 0$). Поворот коромысла на малый угол α менял пропускание света вторым растром и освещение фотоэлемента, создавая ток $i = k\alpha$, где α — выход тока, k —константа датчика.

Пропуская ток в надлежащем направлении через рамку весов, расположенную в поле магнита, мы и осуществляли обратную связь, в результате которой коромысло весов оказывалось под действием вращающего момента

$$M = ni = nk\alpha = l\alpha,$$

где n и l — константы.

Приближая к поверхности пластинки выпуклую поверхность линзы с тонким подъемным механизмом, можно было уменьшить зазор H между ними до появления силы притяжения F. При этом коромысло поворачивалось на такой угол, при котором момент этой силы Fr, где r - «плечо» силы взаимодействия, уравновешивался моментом

атной связи M. Искомая сила вычислялась по формуле

$$F = ni / r, \tag{8}$$

i — сила тока, определяемая по микроамперметру, включенному в анодную цепь, — расстояние от ребра опорной призмы до той точки на поверхности пластинки P, орая соответствует кратчайшему расстоянию между исследуемыми поверхностями; од определения n описан ниже.

Итак, измеряя силу тока, можно определить искомую силу молекулярного при-кения.

Одним из наиболее трудных моментов в данной работе явилось получение зазора ционарной ширины между поверхностями, составляющего доли микрона, и очень авное перемещение одного тела относительно другого. Из всех испытанных одов регулировки зазора H наилучшим оказался метод, использующий ту же са-ю обратную связь. Достаточно тонкая (0,01 μ) регулировка зазора производилась ми-рометренным перемещением растра P_1 в направлении, перпендикулярном к его рихам.

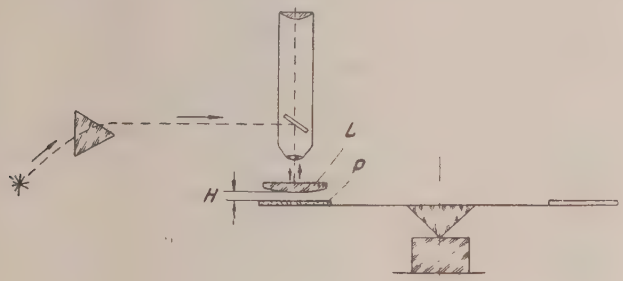


Рис. 4

Это вызывало появление нескомпенсированного силой тяжести момента электро-гнитной силы, который заставлял перемещаться коромысло до тех пор, пока пово-том на соответствующий угол не достигалось новое положение равновесия.

Постоянство нулевого тока i_0 и справедливость соотношения (8) имеют место только гда, когда собственный направляющий момент весов без обратной связи пренебреж-мал по сравнению с моментом M. Понятно, что момент силы тяжести будет полностью сутствовать, когда расстояние от центра тяжести до точки опоры (ребра призмы) вно нулю. Поэтому, а также для уменьшения чувствительности установки к вибра-ям подставки, центр тяжести весов в наших опытах практически помещался на ребре орной призмы.

Градуировка весов (или определение n) производилась при помощи стеклянной па-чки C (рис. 1), которую можно было перемещать вдоль коромысла. При большом за-ре между поверхностями (в отсутствие сил молекулярного притяжения) замерялась микроамперметру сила тока в рамке i_0, соответствующая различным положениям еклянной палочки, отмечаемым по окулярной шкале микроскопа. При помощи гра-ика зависимости между координатой конца стеклянной палочки y и током i_0 вычис-лся коэффициент n по формуле

$$n = P\Delta y / \Delta i_0,$$

е P — вес стеклянной палочки.

Реальная чувствительность прибора для определения силы взаимодействия суще-ственно зависит от вибраций подставки, на которой установлен прибор. Лучшие ре-ультаты удалось получить, поместив прибор на специальный столик с амортизацией, оторый, в свою очередь, устанавливался на изолированной от фундамента и врытой землю цементной тумбе.

При помощи описанного метода можно измерять силы взаимодействия между тверы-ыми телами в пределах от $1—2\cdot10^{-4}$ до 20 *дн* при сравнительно большой скорости спа-ания сил с расстоянием.

Метод измерения расстояния между исследуемыми елами. Величина минимального зазора H между линзой L и пластинкой P рассчи-ывалась по диаметрам колец Ньютона, измерявшимся при помощи микроскопа, снаб-енного окулярной шкалой, при освещении зазора кинолампой (300 W) через моно-роматор постоянного отклонения и вертикал-иллюминатор микроскопа (рис. 4). Нетрудно вывести соотношение между зазором H, диаметром m-го темного кольца d_m, длиной волны монохроматического света λ и радиусом сферической поверхности R

$$H = \frac{\lambda}{2}\left(m - \frac{d_m^2}{4R\lambda}\right). \tag{9}$$

Из уравнения (9) следует, что для определения H надо знать m, d_m, λ и R. Для определения номера кольца m мы применяли метод, основанный на изменениях диаметра интерференционного кольца при вариации номера m и длины волны монохроматического света λ при постоянном зазоре H. Радиус сферической поверхности R измерялся при помощи той же оптической схемы. Из соотношения (9) следует линейная зависимость d_m^2 от m при постоянных λ и H. Если откладывать по оси ординат d_m^2, а по оси абсцисс m, то тангенс угла между прямой $d_m^2 = f(m)$ и осью абсцисс, поделенный на 4λ, дает R.

При расчете величины зазора H между кварцевой и металлической поверхностями необходимо было учитывать сдвиг фаз при отражении от металла. Для используемого в наших опытах металла — хрома — эта поправка к H составляла примерно 120 Å.

Подготовка образцов к измерениям. Существенным является метод очистки стеклянных и кварцевых поверхностей, на которых изучалось взаимодействие. Для успешного опыта поверхности должны быть тщательно очищены от каких бы то ни было пленок и пылинок. Обычные методы химической очистки, например мытье хромовой смесью, не применялись, так как они иногда портят полированную поверхность стекла. Для тщательной очистки поверхностей нами применялась специальная методика. Пластинку и линзу промывали перегнанным спиртом и эфиром при помощи обезжиренной в аппарате Сокслета ваты и затем обрабатывали в тлеющем разряде под стеклянным колпаком. О чистоте поверхности можно было судить по полному ее смачиванию водой. Гораздо труднее оказалось очистить поверхности от пылинок. Из всех испытанных методов (снятие пылинок обезжиренной мягкой кисточкой, ватой, материей, замшей и т. д.) лучшие результаты получались, когда поверхности (после очистки в тлеющем разряде) протирали обезжиренной ватой, слегка смоченной в чистом эфире. После такой обработки поверхности оставались чистыми, потому что, как и непосредственно после очистки в тлеющем разряде, они полностью смачивались водой.

Подготовка образцов к измерениям является очень важным моментом опыта, так как при очистке поверхностей от пылинок происходит электризация образцов, вследствие чего последние взаимодействуют с силой, которая во много раз превышает молекулярное притяжение и маскирует его. Для удаления зарядов необходимо было поверхности раздвинуть и тем или иным способом ионизовать воздух около прибора. При этом на поверхности часто попадали пылинки из воздуха и необходимо было их снова чистить и снимать заряды, пока не удавалось достигнуть отсутствия как пылинок, так и электростатического взаимодействия. Электростатические заряды возникают на чистых сухих поверхностях очень легко, даже от малейшего прикосновения чистой кисточкой или резиновой перчаткой. Для снятия зарядов с поверхности кварца применялся радиоактивный изотоп серы S^{35}.

Результаты измерений и сравнение их с теорией

На рис. 5 представлены в билогарифмическом масштабе результаты большого числа опытов, разделенных значительными промежутками времени и проведенных с разными образцами из кварца. Радиус кривизны линзы был $R = 11{,}1$ *см*.

Согласно приведенному выше соотношению (7), частное от деления измеряемой непосредственно на опыте величины силы притяжения $F(H)$ на $2\pi R$ дает величину удельной энергии $u(H)$ для плоского случая.

На рис. 6 изображена зависимость u от расстояния H, причем черные точки соответствуют опыту с линзой радиуса $R = 11{,}1$ *см*, треугольники — $R = 10$ *см*, белые кружки — $R = 25{,}4$ *см*. Этот график иллюстрирует линейную зависимость силы притяжения от радиуса сферы и показывает таким образом, что полученная экспериментально энергия притяжения двух пластин не зависит от того, с какой линзой производились измерения, использованные для пересчета по формуле (7).

Если следовать принятому до последнего времени методу суммирования взаимодействия всех пар молекул, то для энергии взаимодействия $u(H)$ надо применять формулу (3).

Подставляя в эту формулу результаты наших опытов, получим для константы A значение $5 \cdot 10^{-14}$ *эрг*. Между тем, константа A для кварца составляет примерно 10^{-12} *эрг*, т. е. в 20 раз больше значения, полученного на опыте. Такое сопоставление показывает непригодность (по крайней мере, для расстояний порядка 10^{-5} *см*) применявшихся до сих пор методов расчета.

Если следовать тому же методу суммирования, но учитывать поправку

электромагнитное запаздывание, то надо применять для энергии U) формулу (4).

Подставляя сюда результаты наших опытов, получим для константы A значение, равное примерно $3 \cdot 10^{-18}$ *эрг·см*. Расчет по теории дает $A_1 = 1 \cdot 10^{-18}$ *эрг·см*. Таким образом здесь также нет согласия эксперимента с теорией, но имеющееся расхождение значительно меньше, чем в случае суммирования лондоновских взаимодействий.

Точное сравнение с теорией Е. М. Лифшица требует достаточно полного знания оптических характеристик вещества в его областях поглощения.

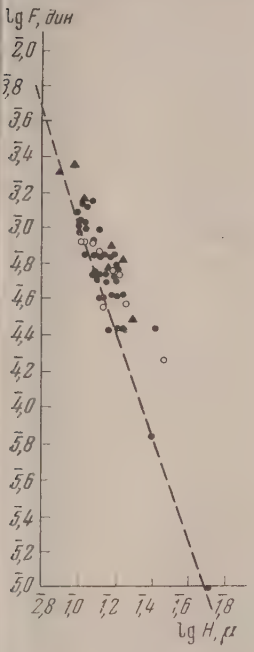


Рис. 5

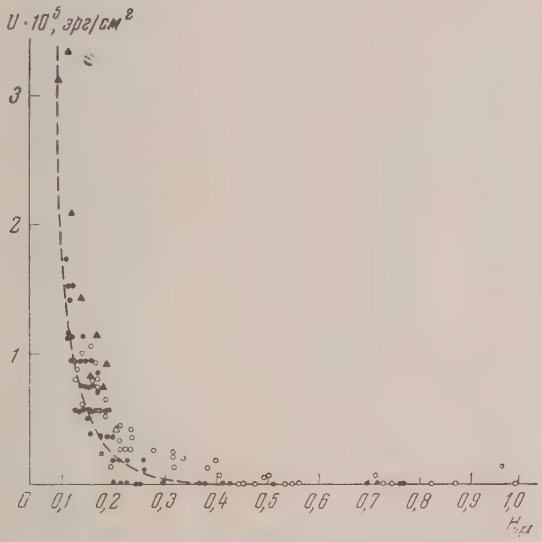


Рис. 6

Однако возможна приближенная теоретическая оценка ввиду характера поглощения кварца — его прозрачности при длинах волн, совпадающих с использованными в опытах зазорами. В силу этого ширину зазора в наших опытах можно считать большой по сравнению с длинами волн одной (ультрафиолетовой) части спектра поглощения и малой по сравнению с длинами волн инфракрасной части спектра поглощения. Вклад, вносимый в измерявшуюся энергию взаимодействия второй частью спектра поглощения, как показывает его приближенная оценка, мал и поэтому энергия взаимодействия такова, как если бы у кварца существовала только первая, ультрафиолетовая часть спектра поглощения.

Но в таком случае для получения правильного приближения нужно взять в формуле (6) то значение ε_0, которое обусловлено только этой частью спектра поглощения. Это равносильно использованию значения $\varepsilon_0 = n^2$, где n — оптический показатель преломления кварца. На рис. 5 и 6 пунктиром представлены рассчитанные при помощи этой формулы значения силы и энергии.

На рис. 7 и 8 даны результаты опытов с образцами, изготовленными из галогенидов таллия. На рис. 7 представлены в билогарифмическом масштабе данные, полученные с линзой радиуса $R = 12{,}5$ *см*; на рис. 8 точки соответствуют опыту с линзой радиуса $R = 12{,}5$ *см*, а кресты $R = 5{,}2$ *см*. Пунктиром изображены соответствующие зависимости, по-

лученные по формуле Е. М. Лифшица для предельного случая больш расстояний. Теоретические кривые *1* соответствуют статическому знач нию диэлектрической проницаемости смешанного кристалла галогенид таллия $\varepsilon_0 \approx 50$, а кривые *2* — $\varepsilon = n^2 \approx 6$. (Тут, так же как и у кварц вероятно, можно считать второй случай более точным приближением

Рис. 9 и 10 аналогичным образом представляют графические измер ния, в которых одна из поверхностей (пластинка) покрывалась достаточ

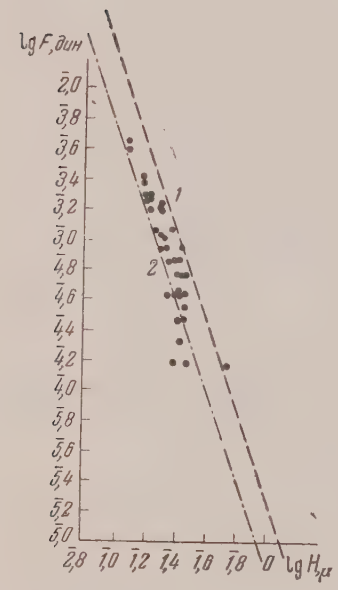


Рис. 7

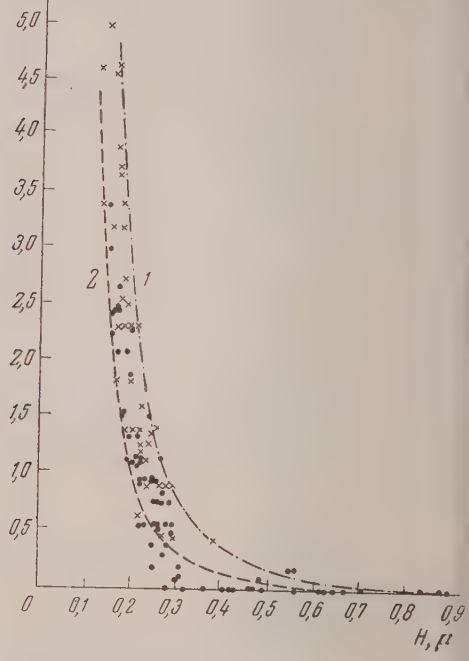


Рис. 8

толстым зеркально-гладким слоем хрома. Радиус кривизны линзы $R =$ $= 10{,}6$ *см*. На рис. 10 точки соответствуют $R = 10$ *см*, а кресты — $R =$ $= 5$ *см*. Теория Е. М. Лифшица дает для оценки взаимодействия металл с диэлектриком при достаточно больших зазорах формулу:

$$f = \frac{hc}{H^4} \frac{\pi^2}{240} \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 1} \varphi_1(\varepsilon_0), \qquad (10$$

где $\varphi_1(\varepsilon_0)$ — функция, табулированная в [12], остальные обозначения т же, что и в формуле (6). Учитывая, как и выше, прозрачность кварца пр длинах волн, совпадающих с H, мы брали для расчета, результаты ко торого изображены на графиках (рис. 9 и 10) пунктиром, значения ε также равными квадрату показателя преломления кварца в оптическо области.

Учитывая приближенный характер таких теоретических оценок, также погрешности измерений, можно считать полученное согласи вполне удовлетворительным.

Интересно отметить, что в теории Е. М. Лифшица полностью отражен электромагнитная природа молекулярных сил, угаданная еще П. Н. Ле

цевым [13], который считал наиболее интересной и наиболее трудной дачей теории расчет молекулярного взаимодействия в физическом теле, котором одновременно действуют друг на друга много молекул, колеба-ия которых, благодаря их близкому соседству, не независимы друг от руга. П. Н. Лебедев утверждал, что сравнение вычисленных величин олекулярных сил (с привлечением данных спектрального анализа) с блюденными на опыте позволит ответить на «коренной вопрос молеку-рной физики», сводятся ли молекулярные силы к электромагнитным лам или в их состав входят еще и другие силы неизвестного до сих пор оисхождения. Очевидно, что совпадение теории Е. М. Лифшица с на-

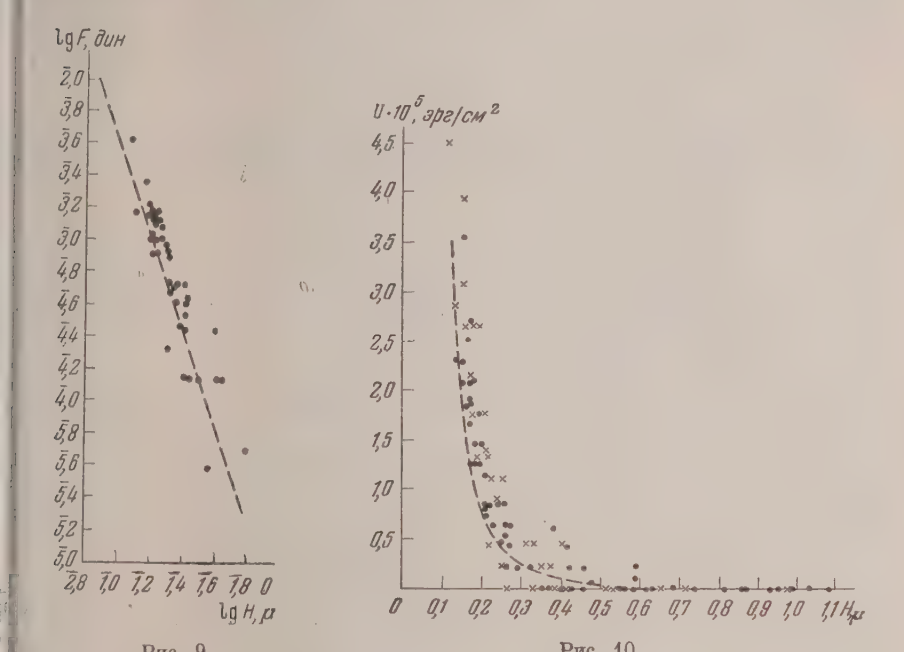


Рис. 9 Рис. 10

ими измерениями позволяет дать на вопрос П. Н. Лебедева ответ: мо-кулярные силы действительно «сводятся к электромагнитным силам».

Заметим, что в опытах Овербика и Спарнея [14] получились резуль-ты, отличные от изложенных. Овербик и Спарней измеряли силы при-жения между двумя пластинами из плавленого кварца при помощи ециального динамометра, в котором перемещение пружины изме-лось по методу электрической емкости; расстояние между пластинами ределялось по интерференционным цветам в узкой щели.

Если расчет вести по теории Е. М. Лифшица, то для расстояния между арцевыми пластинами 1200 Å сила притяжения получится равной при-рно $2 \cdot 10^{-4}$ *дн/см*², в то время как в опытах Овербика и Спарнея этому асстоянию соответствует сила в 1 *дн*. Таким образом, экспериментальные нные выше теоретических примерно в 10^4 раз. Плохая воспроизводи-сть данных в работе Овербика и Спарнея, а также слишком большая личина эффекта притяжения, обнаруженного в их опытах, по-видимо-му, связана с поверхностной электризацией.

В опубликованной недавно работе Проссера и Китченера [15] был рименен для измерения молекулярного притяжения между твердыми лами метод, сходный с методом Овербика и Спарнея. Результаты же измерений хорошо совпадают с нашими и с теорией Е. М. Лифшица.

Выводы

1. Создана методика, позволяющая измерять силы взаимодейств между весьма гладкими твердыми прозрачными телами в зависимос от расстояния между ними при помощи специальных коромысловых ми ровесов с фотоэлектромагнитной отрицательной обратной связью. Рассто ние между телами рассчитывается по диаметрам ньютоновских коле Диапазон измеряемых сил $1—2\cdot10^{-4}—20$ *дн*, расстояний — $10^{-5}—10^{-3}$ *с*.

2. Обнаружено и измерено молекулярное притяжение между обра цами из кварцевого стекла. Энергия притяжения между двумя пласт нами на 1 *см*², $u(H)$, изменяется с расстоянием между ними H по закон близкому к H^{-3}, и при $H = 1{,}5\cdot10^{-5}$ *см* составляет примерно $1\cdot10^{-5}$ *эр*

3. Экспериментально показано, что сила притяжения между сферич ской и плоской поверхностями пропорциональна радиусу сферы, что с гласуется с представлением о молекулярной природе этих сил.

4. Проведен анализ современного состояния вопроса о силах молек лярного взаимодействия. Указано, что обычно принимаемое положен об аддитивности сил молекулярного притяжения в конденсированн средах не обосновано ни теоретически, ни экспериментально.

5. Экспериментально доказана несостоятельность расчетов молек лярного притяжения макрообъектов путем суммирования взаимодейств всех пар молекул, рассчитанных по формуле Лондона, когда расстоян между поверхностями составляет $1\cdot10^{-5}$ *см* и больше. Лучшие резул таты получаются при учете электромагнитного запаздывания при распр странении соответствующих сил.

6. Данные опыта находятся в согласии с теорией Е. М. Лифшица. Э согласие подтверждает гипотезу П. Н. Лебедева об электромагнитн природе молекулярных сил.

7. Измерено также молекулярное притяжение между образцами см шанного кристалла галогенидов таллия и парой хром-кварц. Результат этих измерений также в пределах ошибок опыта согласуются с теори Е. М. Лифшица, в соответствии с чем силы в этих случаях при равн расстояниях в 4—5 раз больше, чем для пары кварц-кварц.

8. Поскольку закон H^{-2} для $u(H)$ Лондона — Гамакера вытека как предельный частный случай из теории Е. М. Лифшица для мал расстояний, на которых не сказывается электромагнитное запаздыван подтверждение этой теории обосновывает возможность применения соо ветствующего закона H^{-2} на малых расстояниях. Обнаруженное д больших расстояний (10^{-5} *см*) отклонение от закона H^{-2} в сторону пов жения указывает на малое влияние молекулярных сил на скорость ко гуляции аэрозолей с диаметрами частиц больше $3\cdot10^{-5}$ *см*.

9. Указано, что измеренные значения сил молекулярного притяжен между телами в опытах Овербика и Спарнея превышают как теорети ские значения, так и наши на 3—4 порядка, по-видимому, из-за того, ч в этих измерениях сказались эффекты, не связанные с молекулярны силами.

10. Результаты, полученные для кварцевых образцов, согласуются с р зультатами измерений Китченера и Проссера, выполненных по усове шенствованной методике Овербика и Спарнея.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
10.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kallmannu. M. Willstätter, Naturwise, **20**, 952, 1932. Изв. АН ССС сер. хим. № 5, 1153, 1937.
2. Б. В. Дерягин, Колл. журн., **6**, 291, 1940; **7**, 285, 1941; Trans. Farad. So **36**, 203, 1940; **36**, 730, 1940; Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау, Acta ph Chim., **14**, 633, 1941; ЖЭТФ, **11**, 802, 1941; **15**, 662, 1945.

. E. Y. W. Verwey a J. Th. G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobik Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
. F. London, Zs. phys. Chem., 11, 222, 1931.
. H. B. C. Casimir a. D. Polder, Phys. Rev., 73, 360, 1948.
. I. H. de Boer, Trans. Farad. Soc., 32, 10, 1936.
. H. C. Hamaker, Physica 4, 1059, 1937
. Е. М. Лифшиц, ДАН, 97, 643, 1954; 100, 879, 1955; ЖЭТФ, 29, 94, 1955.
. Б. В. Дерягин, Журн. физ. химии, 6, 1306, 1935; Koll.,-Zs, 69, 155, 1934.
. Б. В. Дерягин, ДАН, 61, 275, 1948.
. Б. В. Дерягин и И. И. Абрикосова, ЖЭТФ, 21, 425, 1951; 30, 993, 1956; 31, 3, 1956; ДАН; 90, 1055, 1953; 108, 214, 1956; Quart. Rev. 10, 295, 1956.
. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 29, 94, 1955.
. П. Н. Лебедев, Собр. соч., Изд-во М., 1913; Wied. Ann., 52, 621, 1894.
. J. Th. G. Overbeek a. M. I. Sparnay, Journ. Coll. Sci, 7, 343, 1952.
. A. P. Prosser a. Y. A. Kitchener, Nature, 178, 1339, 1956.

DIRECT MEASUREMENTS OF THE MOLECULAR ATTRACTION OF SOLIDS

B. V. Deryaguin **and** ***I. I. Abrikosova*** *(Moscow)*

Summary

The existence of attractive forces between atoms and molecules, the so-called mole-
lar or Van der Waals forces, leads to the presence of analogous forces of "molecular attrac-
on" also between macroscopic bodies. Such interaction plays a part in a number of physi-
chemical phenomena, as, for instance, in the processes underlying the stability and co-
ulation of colloids. The authors of the present paper made direct experimental measure-
ents of the molecular attraction of solids — plates and lenses of quartz glass, thal-
um and chromium halides — separated by a narrow clearance. The interaction force
as measured with the aid of a special balance in which the molecular attraction was
itomatically equilibrated by electromagnetic force acting on the balance beam, a pho-
electric detector tracing the beam displacement and providing for the restoring action.
ie distance between the bodies was determined by the diameters of the Newton rings.
he results are produced in the form of curves expressing the dependence of the molecu-
r interaction upon the distance. A satisfactory agreement was shown to exist with the
cent theory of E. M. Lifshitz, from which it follows that the force of interaction depends
pon the optical properties of the compound, changing for plane surfaces at sufficiently
nall distances in reverse proportion to the third, and for sufficiently large differences to
ie fourth power of the distance.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

О ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА ДЛЯ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Я. М. Варшавский и С. Э. Вайсберг

Имеющиеся в литературе многочисленные экспериментальные данны а также теоретическое рассмотрение специфических особенностей реа ций изотопного обмена [1—3] свидетельствуют о том, что независимо с механизма эти реакции практически описываются кинетическими ура нениями первого порядка. Однако, как показывает более подробный ан лиз [2, 4—6], указанный вывод справедлив только при условии, есл равновесное распределение изотопов близко к равномерному (т. е. коэфф циент распределения $\alpha \approx 1$). Отклонения величины α от единицы дл изотопов всех элементов, кроме водорода, как известно, достаточно маль даже для изотопов таких легких элементов, как Li, B, C, N, O и др., пр нормальных температурах они не превышают 10—15%. Лишь в случа водорода эти отклонения могут быть значительно бо́льшими, достига для многих систем сотен процентов. Более того, как показывает вскрыта нами [7] общая закономерность, характеризующая равновесное распре деление дейтерия при водородном обмене, отклонения α от единиц в том числе и значительные, являются общим правилом, тогда как бли зость α к единице является лишь частным случаем.

Представляет интерес выяснить вопрос о границах применимост кинетического уравнения первого порядка для реакций изотопного обмен в зависимости от степени отклонения величины α от единицы. Соответ ствующее рассмотрение проводится на примере бимолекулярной реакции поскольку любая диссоциативная реакция заведомо должна описываться уравнением первого порядка (так как ее скорость лимитируется диссо циацией одного из компонентов), а большинство ассоциативных реакци является все же, по-видимому, бимолекулярным.

При анализе кинетики изотопных реакций следует иметь в виду, что экспериментально измеряется не скорость самой реакции, т. е. не ско рость возрастания концентрации продуктов (которыми в случае реакци изотопного обмена являются конкретные изотопные формы реагирующи веществ), а скорость накопления одного из изотопов в одном из компонен тов. Очевидно, что скорости накопления каждого из изотопов в каждом из компонентов, вообще говоря, различны; для определения скорости об мена расчет можно вести, конечно, только по изменению концентраци конкретного изотопа в конкретном компоненте. Указанная специфическая особенность реакций изотопного обмена приводит также к тому, что их кинетические уравнения содержат, наряду с концентрацией изотопа в компоненте (переменная величина), также концентрацию этого компонента (постоянная для данного опыта величина).

Рассмотрим систему из двух компонентов AX_n и BX_m, где A и B — части молекул без атомов элемента X, причем последний присутствует в виде изотопов X^* и X^0. Компоненты находятся в изотопных формах $AX^0_{n-i}X^*_i$ и $BX^0_{m-j}X^*_j$ (при $i = 0, 1, 2, \ldots, n$; $j = 0, 1, 2, \ldots, m$), молярные доли которых равны соответственно $a'x_i$ и $b'y_j$ (a' и b' — молярные доли компонентов AX_n и BX_m). В каждой из молекул AX_n и BX_m

:е атомы элемента X равноценны как в отношении равновесного распре-
еления изотопов, так и в отношении скорости обмена. Найдем скорость
зменения концентрации $a'x_i$, для чего будем рассматривать в указанной
истеме лишь те реакции изотопного обмена, в которых участвуют мо-
екулы $AX^0_{n-i}X^*_i$ (при заданном значении i). Имеют место две группы
ких реакций (каждая из которых отвечает разным j):

$$j=1,2,\ldots,m\begin{cases} AX^0_{n-i+1}X^*_{i-1}+BX^0_{m-j}X^*_j \underset{k'_{ij}}{\overset{k_{ij}}{\rightleftarrows}} AX^0_{n-i}X^*_i + \\ +BX^0_{m-j+1}X^*_{j-1}\ (i\neq 0); \\ AX^0_{n-i}X^*_i+BX^0_{m-j}X^*_j \underset{k'_{(i+1)j}}{\overset{k_{(i+1)j}}{\rightleftarrows}} AX^0_{n-i-1}X^0_{i+1}+ \\ +BX^0_{m-j+1}X^*_{j-1}\ (i\neq n). \end{cases} \tag{1}$$

Для любого заданного значения i должно быть $2m$ таких реакций (за
исключением двух частных случаев при $i=0$ и $i=n$, для каждого
з которых число реакций равно m). Реакции различных изотопных
орм компонента AX_n друг с другом не принимаются в расчет, так как
читается, что эти формы с самого начала находятся в изотопном равно-
есии между собой, и, следовательно, такие реакции не влияют на изме-
ение концентрации $a'x_i$. Следовательно:

$$\frac{a'x_i}{dt}=\sum_{j=1}^{m}(k_{ij}a'x_{i-1}b'y_j-k'_{ij}a'x_ib'y_{j-1}-k_{(i+1)j}a'x_ib'y_j+k'_{(i+1)j}a'x_{i+1}b'y_{j-1}). \tag{2}$$

Константа скорости прямого обмена для каждой из реакций (1) может
ыть представлена в виде выражения:

$$k_{ij}=\frac{n-i+1}{n}\,\frac{j}{m}\,k. \tag{3}$$

Наличие множителей $(n-i+1)/n$ и j/m указывает на то, что для
рямого обмена необходимо столкновение молекул именно теми местами,
з которых у молекулы $AX^0_{n-i+1}X^*_{i-1}$ находится изотоп X^0, а у молекулы
$BX^0_{m-j}X^*_j$ — изотоп X^*; множитель k определяется числом любых парных
столкновений молекул и энергией активации обменной реакции. Согласно
Слейтеру [8] и Бигеляйзену [9], можно принять, что эти факторы не
зависят от степени изотопного замещения реагирующих молекул. Следо-
вательно, величина k для всех возможных реакций прямого обмена
должна оставаться практически постоянной, т. е. не зависеть от индексов
i и j. Отличие k от k_{ij} аналогично отличию α от константы равнове-
сия K_{ij} [7]. Будем называть величину k константой скорости прямого
суммарного обмена (в отличие от k_{ij} — константы скорости отдельной
ij-й реакции прямого обмена). Для реакций обратного обмена константы
скорости равны $k'_{ij}=k_{ij}/K_{ij}$, где K_{ij} — константа равновесия ij-й
реакции, определяемая [7] выражением $K_{ij}=\alpha(n-i+1)j/(m-j+1)i$,
откуда

$$k'_{ij}=\frac{(m-j+1)i}{mn}\,\frac{k}{\alpha}. \tag{4}$$

Константы скорости $k_{(i+1)j}$ и $k'_{(i+1)j}$ выражаются путем замены в равен-
ствах (3) и (4) i на $i+1$. С учетом всех этих равенств выражение (2)

принимает вид:

$$\frac{da'x_i}{dt} = k\,\frac{a'b'}{mn}\sum_{j=1}^{m}\Big[(n-i+1)\,jx_{i-1}y_j - \frac{1}{\alpha}(m-j+1)\,ix_iy_{j-1} - (n-i)\,jx_iy_j + \\ + \frac{1}{\alpha}(m-j+1)(i+1)\,x_{i+1}y_{j-1}\,.\Big] \qquad (5)$$

Умножим обе части равенства (5) на i и просуммируем по всем значениям i *. Выполнив суммирование и алгебраические преобразования получим

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{b'}{n}\left[(1-x)\,y - \frac{1}{\alpha}x\,(1-y)\right], \qquad (6)$$

где x и y — концентрации изотопа X^* в компонентах, соответственно AX_n и BX_m. Далее, воспользуемся уравнением материального баланса $ax + by = c$, где a и b эквивалентные доли компонентов AX_n и соответственно BX_m $[a = a'n/(a'n + b'm);\quad b = b'm/(a'n + b'm);\quad a + b = 1]$ а c — атомная доля изотопа X^* в системе ($c = \text{const}$). При этом уравнение (6) принимает вид:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{am + bn}(\mu x^2 - \nu x + c), \qquad (7)$$

где

$$\mu = a\,\frac{\alpha - 1}{\alpha};\quad \nu = (a + c)\,\frac{\alpha - 1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha}\,. \qquad (8)$$

Равенство (7) представляет собой кинетическое уравнение второго порядка. Его интегрирование приводит к следующему выражению для константы скорости

$$k = \frac{am + bn}{t\sqrt{\nu^2 - 4\mu c}}\ln\frac{(1-\gamma_0)\,[(\nu + \sqrt{\nu^2 - 4\mu c}) - (\nu - \sqrt{\nu^2 - 4\mu c})\,\gamma]}{(1-\gamma)\,[(\nu + \sqrt{\nu^2 - 4\mu c}) - (\nu - \sqrt{\nu^2 - 4\mu c})\,\gamma_0]}\,, \qquad (9)$$

где γ — доля обмена, равная x/x', причем x' — равновесная концентрация изотопа X^* в компоненте AX_n; γ_0 — начальная доля обмена, соответствующая начальной концентрации (x_0) изотопа X^* в компоненте AX_n ($\gamma_0 = x_0/x'$) **.

Очевидно, что рассматриваемая бимолекулярная реакция практически может описываться кинетическим уравнением первого порядка, т. е. являться псевдомономолекулярной реакцией, только в том случае, если коэффициентом при x^2 в уравнении (7) можно пренебречь, т. е. если принять $\mu = 0$. В этом случае интегральная форма кинетического уравнения будет иметь вид:

$$k^{(1)} = \frac{am + bn}{t\nu}\ln\frac{1-\gamma_0}{1-\gamma}\,. \qquad (10)$$

Из уравнений (9) и (10) легко видеть, что $k^{(1)} = \lim\limits_{\mu c \to 0} k$. Поскольку, исходя из равенства (8), $\mu c = ac(\alpha - 1)/\alpha$, то для того, чтобы кинетическое уравнение реакции изотопного обмена практически удовлетворяло первому порядку, достаточным является любое из трех условий:

$$1)\ \alpha \simeq 1;\quad 2)\ a \simeq 0;\quad 3)\ c \approx 0.$$

---

* Суммирование проводится в пределах от $i = 1$ до $i = n$, за исключением двух последних слагаемых правой части равенства (5), для которых берутся пределы от $i = 0$ до $i = n - 1$ (в связи с условиями $i \neq 0$ и $i \neq n$ для соответствующих групп реакций (1)).

** Равновесная концентрация x' (мол. доля) является корнем квадратного уравнения $\mu x^2 - \nu x + c = 0$, выражающего условие равновесия, $x' = (\nu - \sqrt{\nu^2 - 4\mu c})\,/\,2\mu$. Можно показать, что при любых возможных значениях a, c и α этот корень всегда положителен и меньше единицы, тогда как второй корень всегда больше единицы и поэтому не имеет физического смысла. Легко также показать, что всегда $\nu^2 \geqslant 4\mu c$, т. е. уравнение (9) не имеет мнимых решений.

Последних два условия, связанных со значениями концентраций компонента и изотопа, полностью зависят от постановки опыта, тогда как первое условие определяется природой изотопов и компонентов. Представляет интерес количественно оценить степень несоответствия скорости изотопного обмена кинетическому уравнению первого порядка в зависимости от величин a и c, а также от отклонения α от единицы. Эту степень несоответствия можно характеризовать величиной (η) относительного отклонения константы скорости, вычисленной по уравнению (10) первого порядка, от константы скорости, вычисленной по уравнению (9) второго порядка:

$$\eta = \frac{k^{(1)} - k}{k} = q \frac{\ln \frac{1-\gamma_0}{1-\gamma}}{\ln \frac{(1-\gamma_0)\,[(1+q)-(1-q)\,\gamma]}{(1-\gamma)\,[(1+q)-(1-q)\,\gamma_0]}} - 1, \tag{11}$$

где

$$q = \frac{\sqrt{\nu^2 - 4\mu c}}{\nu} = \frac{\sqrt{\left[(a+c)\,\frac{\alpha-1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha}\right]^2 - 4ac\,\frac{\alpha-1}{\alpha}}}{(a+c)\,\frac{\alpha-1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha}}. \tag{12}$$

Из уравнения (11) следует, что величина η не остается постоянной, меняется во времени, т. е. по мере изменения доли обмена γ. Анализ этого уравнения показывает, что абсолютная величина $|\eta|$ непрерывно

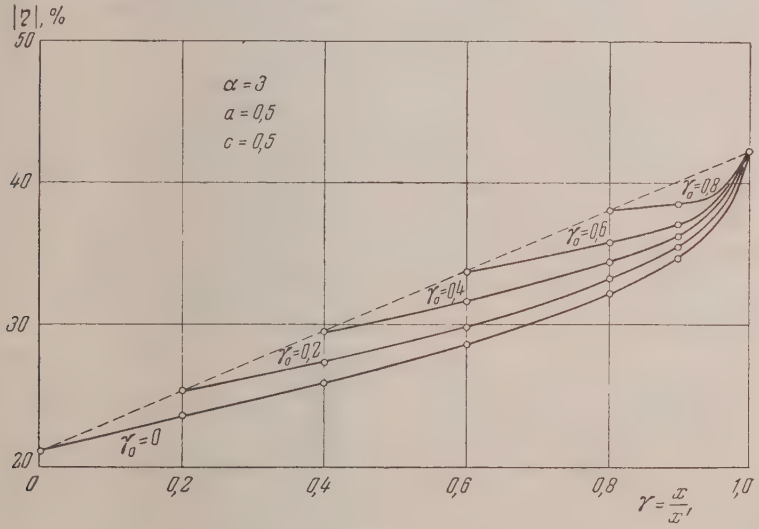


Рис. 1

возрастает по мере увеличения γ. Минимальное ее значение $|\eta|_{мин}$ отвечает началу опыта ($\gamma = \gamma_0$), а максимальное $|\eta|_{макс}$ — равновесию ($\gamma = 1$). Зависимость $|\eta|$ от γ представлена семейством кривых, изображенных на рис. 1; каждая кривая соответствует определенному значению γ_0. Максимальное и минимальное значения $|\eta|$ вычисляются из уравнения (11) путем нахождения пределов при $\gamma \to 1$ и соответственно при $\gamma \to \gamma_0$:

$$|\eta|_{макс} = |q - 1|; \tag{13}$$

$$|\eta|_{мин} = \left|\frac{1}{2}\,(q-1)\,(1+\gamma_0)\right|. \tag{14}$$

Из уравнений (13) и (12) видно, что $|\eta|_{макс} \geqslant |\eta|_{мин} \geqslant \frac{1}{2}|\eta|_{макс}$. Степень несоответствия константы скорости изотопного обмена кинетическому уравнению первого порядка наиболее целесообразно характеризовать величиной $|\eta|_{макс}$, тем более что эта величина не зависит от γ.

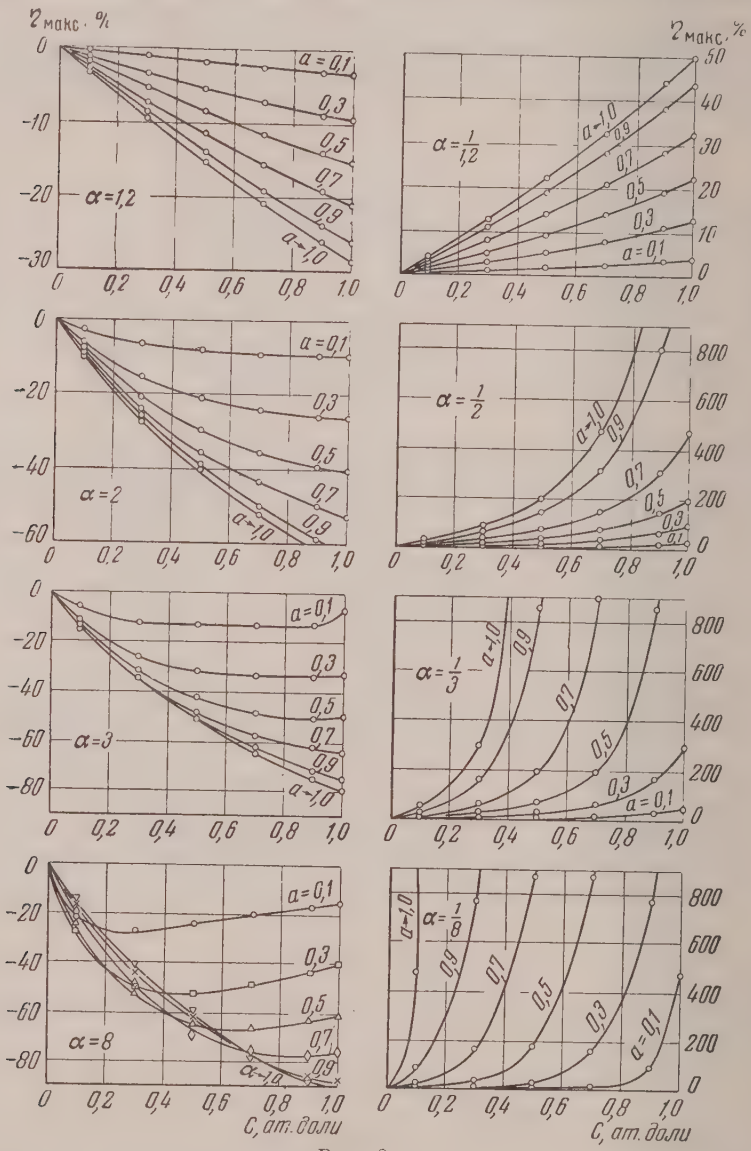


Рис. 2

На рис. 2 приведены численные значения $|\eta|_{макс}$, рассчитанные по уравнениям (13) и (12), при различных значениях α, a и c.

При обработке экспериментальных данных кинетическое уравнение первого порядка применимо лишь в тех случаях, когда величина отклонения $|\eta|_{макс}$ не превышает ошибок опыта. Кривые, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что область значений α, a и c, для которой применимо кинетическое уравнение первого порядка, является весьма узкой. Даже при отклонении коэффициента распределения α от единицы всего

20% имеется обширная область значений a и c, для которой величина $\delta_{макс}$ превышает обычную экспериментальную погрешность в определении константы скорости. Однако эта узкая область применимости кинетического уравнения первого порядка распространяется на подавляющее большинство практически встречающихся случаев экспериментального изучения кинетики изотопного обмена, включая изотопный обмен водорода при значительных отклонениях α от единицы.

Следует отметить, что указанные границы применимости уравнения первого порядка дают лишь возможность судить о том, в каких случаях реакцию нельзя считать псевдомономолекулярной; однако без знания истинного механизма реакции применение уравнения второго порядка столь же неоправдано, как и первого порядка.

Выводы

1. Выведено кинетическое уравнение реакции изотопного обмена, протекающей по бимолекулярному механизму.

2. Показано, что, являясь уравнением второго порядка, указанное кинетическое уравнение сводится практически к уравнению первого порядка лишь при определенных условиях. Достаточным является любое из трех условий, а именно:

а) Близость коэффициента равновесного распределения изотопов к единице; б) малая концентрация компонента, в котором измеряется накопление данного изотопа, и в) малая концентрация изотопа в системе, накопление которого измеряется в данном компоненте.

3. Показано, что отклонение константы скорости бимолекулярной реакции изотопного обмена от константы скорости, вычисленной по уравнению первого порядка, непрерывно возрастает по мере увеличения доли обмена (т. е. по мере приближения к равновесию) и стремится к определенному максимальному значению, которое не более чем вдвое превышает минимальное значение, отвечающее началу обмена.

4. Вычислены соответствующие максимальные отклонения для ряда значений коэффициента распределения изотопов, которые практически могут иметь место во всем интервале изменений концентраций компонента и изотопа. Величины этих отклонений позволяют судить о степени несоответствия константы скорости кинетическому уравнению первого порядка и установить границы применимости этого уравнения.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
15.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. McKay, Nature, **142**, 997, 1938; Journ. Amer. Chem. Soc., **65**, 702, 1943.
2. С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, 601, 1940; Acta Phys-chim., URSS, **14**, 1, 1941.
3. T. H. Norris, Journ. Phys. Chem., **45**, 777, 1950.
4. G. M. Harris, Trans. Farad. Soc., **47**, 716, 1951.
5. C. A. Bunton, D. P. Craig, E. A. Halevi, Trans. Farad. Soc., **51**, 196, 1955.
6. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд-во АН СССР, 1956.
7. Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, ДАН, **100**, 97, 1955; Журн. физ. химии, **29**, 523, 1955.
8. N. B. Slater, Proc. Roy. Soc., **194**, 112, 1948.
9. J. Bigeleisen, Can. Journ. Chem., **30**, 444, 1952.

ON THE LIMITS OF APPLICABILITY OF THE FIRST ORDER KINETIC EQUATION FOR ISOTOPIC EXCHANGE

Ya. M. Varshavskiĭ* and *S. E. Vaisberg *(Moscow)*

Summary

The deviation of isotopic exchange reactions from first order has been examined on a bimolecular reaction as example. The maximum deviations of the practically possible distribution coefficient values have been calculated over the entire range of component and isotope concentrations.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДЛИТЕЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ

М. И. Воскобойников, А. П. Кубанцев и В. А. Прохоров

Описываемая ниже калориметрическая установка предназначена для измерения тепловых эффектов длительных химических и физико-химических процессов. В установку входит комплект термостата ТС-24, дифференциальный калориметр и связанная с ним электронная схема. Термостат, внутрь которого помещается калориметр позволяет выбирать температуру опыта в пределах от 25 до 150° С и поддерживать ее длительное время с точностью $\pm 0{,}1°$ С.

Аппаратура. Дифференциальный калориметр (рис. 1) состоит из двух одинаковых медных стаканов *1*. На наружной поверхности каждого стакана сделана трехходовая резьба прямоугольного профиля. В двух бороздках резьбы помещаются медные термометры сопротивления, а в третьей — нагреватель из константановой проволоки. Термометр сопротивления изготовляется из медной проволоки диаметром 0,05—0,06 *мм*, которая укладывается бифилярно в виде ленточки по длине бороздки и склеивается бакелитовым лаком. Общее сопротивление каждого термосопротивления 240—250Ω. Нагреватели изготовляются тем же способом из константановой проволоки диаметром 0,06—0,07 *мм*. Сопротивление каждого нагревателя около 850Ω.

Для уменьшения тепловых потерь боковая поверхность каждого стакана закрыта плотно надетым медным никелированным кожухом *2* с полированной поверхностью. При измерении тепловыделения в гнезда калориметра помещаются две ампулы *3* из нержавеющей стали. В одной из ампул осуществляется исследуемый тепловой процесс; вторая ампула (модельная) имеет одинаковые с первой геометрические размеры и теплоемкость.

В электронную схему установки (рис. 2) входят мост из термометров сопротивления, избирательный усилитель *1* — с коэффициентом усиления около $3 \cdot 10^8$, фазочувствительный детектор *2*, поляризованное реле *РП-4* и схема коммутации и измерения силы тока в нагревателях.

Измерительный мост составлен из термометров сопротивления; два термометра сопротивления каждого калориметра включаются в противоположные плечи моста. Такая система включения повышает чувствительность моста и упрощает конструкцию. Первоначальная балансировка моста производится дополнительным проволочным потенциометром ($R = 0{,}1$—$0{,}5\ \Omega$), укрепленным на крышке калориметра *3*.

Питание моста производится переменным током, что дает возможность применить усилитель с большим коэффициентом усиления и обеспечить высокую чувствительность установки. Ток вырабатывается ламповым генератором *4* и имеет частоту 21 Hz. Мост питается этим током через разделительный трансформатор Tp_1, обмотки которого намотаны на специальном каркасе с тем, чтобы их емкость по отношению к земле была минимальной. Сила тока, питающего мост, устанавливается около 1 mA. Выход моста через трансформатор Tp_2 соединяется с избирательным усилителем. Трансформатор имеет пермалоевый сердечник и заключен в двойной магнитный экран. Вторичная обмотка трансформатора зашунтирована конденсатором C_1, емкость которого выбрана такой, чтобы резонансная частота трансформатора равнялась рабочей.

Избирательный усилитель собран из трех секций по три лампы в секции. Каждая секция охватывается частотнозависимой отрицательной обратной связью, осуществляемой через ячейку двойного Т-образного RC-фильтра, настроенного на рабочую частоту [1].

Секции усилителя соединяются между собой через двойные Т-образные фильтры, настроенные на 50 Hz и служащие для дополнительного подавления наводок от сети переменного тока во избежание перегрузки ламп оконечных каскадов [2]. Выход усилителя соединен с фазочувствительным детектором [3]. Величина и полярность выпрямленного напряжения на выходе детектора зависят от величины и фазы входного

напряжения. Выпрямленное напряжение управляет работой реле *РП-4*. При переключении контактов реле меняется сила тока в цепи нагревателя калориметра с модельной ампулой, и температура калориметров таким образом поддерживается одинаковой.

Сила тока в нагревателе устанавливается двумя соединенными последовательно магазинами сопротивлений. Контактом реле *ПР-4* сопротивление R_m может замыкаться, тогда сила тока в нагревателе возрастает. Сопротивления $R_м$ и R_m подбираются такими, что в первом случае в калориметре с модельной ампулой выделяется несколько меньше тепла, а во втором — больше, чем в рабочем. Одновременно с отключением магазина R_m включаются электрические часы *5*, суммирующие время протекания большего тока.

Сила тока измеряется при помощи потенциометра *6* (ППТВ-1) по падению напряжения на стандартном сопротивлении ($R_{ст}$), включенном последовательно с нагревателем.

Метод измерения. Если изучаемый процесс характеризуется временной зависимостью $q = f(\tau)$, то тепло, выделяющееся в рабочем калориметре за время опыта, определяется значением интеграла:

$$Q = \int_{\tau_0}^{\tau_n} q\, d\tau, \qquad (1)$$

где q — тепловая мощность процесса от начала опыта (τ_0) до его окончания (τ_n).

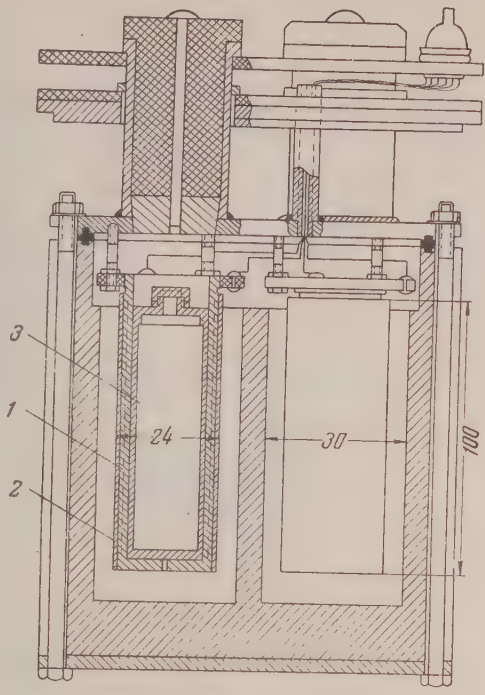


Рис. 1. Схема дифференциального калориметра

Тепловая мощность тока в нагревателе, обеспечивающая температурное равновесие калориметров при ступенчатом регулировании силы тока в нагревателе, определяется суммой:

$$\overline{W} = \sum_{\tau_0}^{\tau_n} W\, \Delta\tau. \qquad (2)$$

При нагревании калориметра двумя различными по величине токами эта сумма равна средневзвешенному значению мощностей:

$$\overline{W} = \frac{W_{макс}\tau_{макс} + W_{мин}(\tau_{оп} - \tau_{макс})}{\tau_{оп}}, \qquad (3)$$

где $W_{макс}$ и $W_{мин}$ — максимальная и минимальная мощности тока в нагревателе, $\tau_{оп}$ — продолжительность опыта; $\tau_{макс}$ — общая продолжительность включения максимального тока.

Измеряемое тепло Q равно мощности $\overline{W}$ при условии, что калориметры имеют одинаковые тепловые значения и константы охлаждения. Чтобы исключить ошибки, связанные с нарушением этих условий, измерения проводились дважды: сначала изучаемый процесс проводился в одном, а затем во втором стакане [*4*] и величина тепловыделения Q вычислялась как среднее геометрическое от измеренных:

$$Q = \sqrt{\overline{W}_1 \overline{W}_2},$$

где $\overline{W}_1$ и $\overline{W}_2$ — тепловые мощности, полученные при измерении.

Точность измерения малых тепловых эффектов определяется точностью измерения мощности электрического тока и калориметрической чувствительностью установки, т. е. той минимальной тепловой мощностью, которая вызывает переключение реле.

Калориметрическая чувствительность δq связана с термометрической чувствительностью δT, общей теплоемкостью H и периодом полуохлаждения калориметра τ, приближенной зависимостью:

$$\delta q = H\delta T\left(\frac{1}{\tau} + \frac{0,69}{2\tau_{1/2}}\right),$$

где τ — время между двумя переключениями реле.

Если, по условиям опыта, время измерения не ограничено и может быть велико формула принимает вид:

$$\delta q = \frac{H\,\delta T\,0,69}{2\tau_{1/2}}.$$

Поскольку термометрическая чувствительность

$$\delta T = \frac{i_p R_p}{I\Theta R_t n},$$

где i_p — чувствительность реле, равная для РП-4-1 mA; R_p — сопротивление обмотки реле ($R_p = 5000\ \Omega$); I — сила тока в неразветвленной цепи моста ($I = 1$ mA);

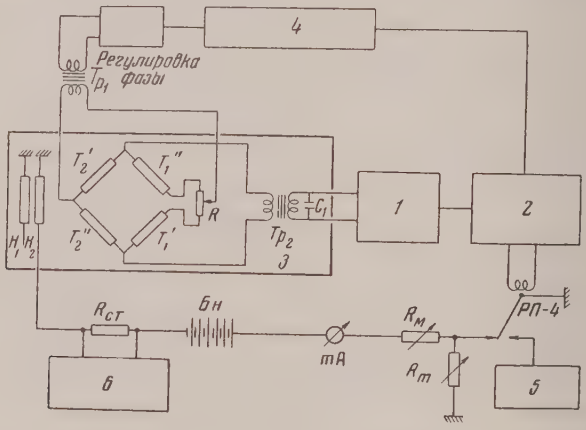


Рис. 2. Электронная схема калориметрической установки

Θ — температурный коэффициент меди ($\Theta = 4\cdot10^{-3}$); R_t — сопротивление термометра ($R_t = 250\ \Omega$); n — коэффициент усиления схемы ($n = 3,7\cdot10^8$), термическая чувствительность установки

$$\delta T = 1,35\cdot10^{-5}\ °C.$$

Среднее значение теплоемкости калориметра с измеряемым образцом $H = 30$ *кал*/°C, а значение периода полуохлаждения калориметра близко к 30 мин., отсюда калориметрическая чувствительность установки составляет:

$$\delta q = 2,8\cdot10^{-4}\ \textit{кал / час}.$$

Калибровка калориметра. Для проверки точности измерения производилась электрическая калибровка установки. Для этого в одну из калориметрических ампул помещался электрический нагреватель, мощность которого изменялась периодически регулировкой силы тока. Мощность второго нагревателя, необходимая для поддержания температурного равновесия между калориметрами, регулировалась автоматически и вычислялась как описано выше (табл. 1).

Как видно, максимальное отклонение при измерении частных значений составляет 0,3—0,4%, но суммарное значение выделенного тепла измерено точнее: погрешность составляет 0,05%.

Для иллюстрации работы установки было проведено измерение тепловыделения радиоактивных изотопов P^{32} и Sb^{122}. Препарат активного красного фосфора заключался в калориметрическую ампулу. Во вторую ампулу помещалась такая же навеска ста-

Таблица 1

Время начала измерений, час.	Мощность электронагревателя, *кал/час*	Компенсац. мощность в первом калориметре, *кал/час*	% отклонения	Компенсац. мощность во втор. калориметре, *кал/час*	% отклонения	Среднее значение, *кал/час*	% отклонения
1	1,000	1,010	+1,00	0,990	—1,00	1,000	0,00
2	1,500	1,514	+0,93	1,485	—1,00	1,499	—0,07
3	2,500	2,520	+0,80	2,485	—0,60	2,502	—0,08
4	4,000	4,030	+0,75	3,970	—0,75	4,000	0,00
5	4,000	4,050	+1,25	3,950	—1,25	4,000	0,00
6	2,500	2,523	+0,92	2,480	—0,80	2,501	+0,06
7	1,500	1,528	+1,87	1,480	—1,33	1,504	+0,27
8	1,000	1,015	+1,50	0,987	—0,77	1,001	+0,10
9	0,500	0,508	+1,60	0,493	—1,40	0,500	+0,10
10	0,250	0,355	+2,00	0,247	—1,20	0,251	+0,40
Среднее значение отклонений			+1,08		—0,96		+0,05
Суммарное тепловыделение за 10 час.	18,750	18,953		18,567		18,760	

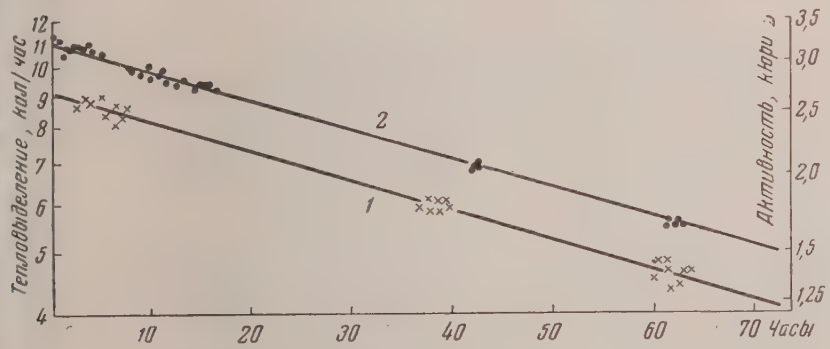


Рис. 3. Кривые измерения: *1* — активности и *2* — тепловыделения препарата

льного фосфора. Удельная активность P^{32} определялась на пересчетной установке па Б со счетчиком ТМ-20 после растворения навески в концентрированной азотной кислоте. Результаты измерений и вычисленные значения средней энергии β-частиц представлены в табл. 2.

Таблица 2

Время от первого измерения, час.	Активность образца, Cu	Тепловыделение образца, *кал/час*	Средняя энергия, MeV
—	0,484	1,80	0,73
6	0,376	1,40	0,73
14	0,249	0,93	0,73
24	0,176	0,59	0,66
37	0,095	0,32	0,66
			Среднее 0,702

Полученное значение средней энергии близко к принятой в литературе величи ($\bar{E}_\beta = 0{,}695$ MeV). Отклонение $\pm 5\%$ находится в пределах точности определен β-активности. Значения периода полураспада, определенные по измерению активнос и тепловыделению, практически совпадают между собой и близки к приведенным литературе данным.

Кривые изменения активности и тепловыделения препарата Sb^{122}, полученн в результате измерений (рис. 3), эквидистантны и соответствуют $\tau_{1/2} = 2{,}60$ дня. Так период полураспада близок к литературным данным (2,67 дня). Тепловыделение, отн сенное к единице активности, равно 4 *кал/час кюри*. Энерговыделение сурьмы скл дывается из энергии β-частиц ($\bar{E}_\beta = 0{,}55$ MeV) и γ-квантов ($E_\gamma = 0{,}568$ MeV). О соответствует тепловыделению:

$$q = 3{,}7 \cdot 10^{10} \cdot 2{,}81 \cdot 10^{-14} (0{,}55 + 0{,}568) \text{ кал / час кюри}$$
$$q = 2{,}80 + 2{,}90 = 5{,}7 \text{ кал / час кюри.}$$

β-излучение поглощается в калориметре полностью, а γ-излучение — частично. Ра ница между расчетным и найденным значениями тепловыделения: 5,7—4,0 = 1 *кал/час кюри* соответствует энергии γ-излучения, не задержанного в калориметре.

Поступила
18.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Sturtevant, Rev. Sci. Instr., 18, № 2, 1947.
2. Л. Канимир, Радио, № 10, 1952.
3. N. A. Schuster, Rev. Sci. Instr., 22, № 4, 1951.
4. Физические методы органической химии под ред. А. Вейсберга, т. II, стр. (прим. ред. С. М. Скуратова).

A CALORIMETRIC ARRANGEMENT FOR MEASURING HEAT PROCESSES OF PROLONGED DURATION

M. I. Voskoboinikov, A. P. Kubantsev and *V. A. Prokhorov (Moscow)*

Summary

A differential calorimeter and its electronic diagram are described. A thermost permits measurements to be made at temperatures 25—150° C, maintaining a given te perature for lengthy periods of time with a precision of 0.1° C. Measurements were made this arrangement of the heat evolution of the radioactive isotopes P^{32} and Sb^{122}. The err in the determination of the over-all value of heat evolution is 0.05%.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 2

ТЕХНИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ УГОЛЬНЫХ ОТПЕЧАТКОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МЕЛКИХ ОБЪЕКТОВ

В. И. Лыгин и Чэнь Вэнь-хан

Электронно микроскопическое исследование порошков, аэрозолей и коллоидных растворов обычно проводится на просвет после нанесения объекта на поддерживающую подложку. Однако сравнительно большая толщина получающихся при этом отдельных частиц исследуемых объектов в большинстве случаев позволяет наблюдать только внешнюю форму частиц без выявления их внутреннего строения.

В процессе приготовления, нанесения и высушивания на подложке жидкой суспензии порошка или коллоидного раствора происходит агрегирование исходных частиц в более крупные образования, уплотняющиеся под действием капиллярных сил испаряющейся жидкости. Процесс агрегирования препятствует наблюдению отдельных первичных частиц объекта и позволяет делать лишь косвенные заключения об их форме и размерах. Структура таких агрегатов и мелких объектов (размером от 0,05 до 100 μ) из-за малости размеров и связанных с этим чисто препаративных трудностей не может быть непосредственно изучена при помощи широко распространенного в настоящее время метода реплик.

Существующие способы исследования основаны на укреплении объектов в пластическом материале или на поддерживающей подложке с последующим получением с них отпечатков. В пластическом материале укрепляются объекты сравнительно больших размеров (10—100 μ) и структура их изучается методом двухступенчатых реплик [1—3]. Структура более мелких объектов размером до 0,05 μ исследуется при помощи угольных отпечатков.

В методе так называемых угольных «оболочек» [4, 5] структура объекта передается угольной пленкой, полученной в тлеющем разряде в парах органических соединений. В другом методе [6, 7] угольные отпечатки получаются при графитировании в электронном пучке лака (декстрина или цапонового лака), нанесенного на исследуемые объекты. В электронном микроскопе исследуются отпечатки после растворения вещества объекта в соответствующем растворителе. Разрешение полученных таким образом угольных отпечатков меньше 100 Å. Однако применение этих методов требует наличия специальной электронной аппаратуры и связано с рядом препаративных трудностей: длительностью растворения вещества объекта из угольных «оболочек», возможными разрывами и искажением угольной пленки. Процесс графитирования связан с нагреванием объекта и, следовательно, с искажением первоначальной структуры за счет кристаллизации, дегидратации или спекания.

Более простым по техническому выполнению является получение угольных отпечатков с мелких объектов путем термического распыления углерода под колоколом вакуумной установки [8]. Однако применяемое в данном случае отслаивание угольной пленки от поверхности предметного стекла, на которое нанесены объекты, сопровождается деформацией отпечатка и потерей разрешения.

В работе по электронно-микроскопическому изучению структуры мелких объектов мы применили другой способ приготовления таких отпечатков, позволивший значительно упростить процесс их получения и устранить возможные при этом деформации отпечатка.

Приготовление угольных отпечатков. В качестве бесструктурной подложки, на которой укрепляются исследуемые объекты, мы использовали свежеприготовленные сколы плавленого кварца. Структура поверхности таких сколов изучалась нами предварительно при помощи угольных реплик. В большинстве случаев в пределах разрешения реплик ($\sim$ 50 Å) не наблюдалось какой-либо заметной структуры, а выявляемая в некоторых случаях «шероховатость» поверхности с деталями размером около 100 Å довольно специфична и отличается от исследуемых объектов. Препараты исследуемых порошков, диспергированные предварительно в жидкости путем растирания или ультразвукового дробления, наносятся в виде суспензии на поверхность кварца и высушиваются. В случае исследования дымов частицы их непосредственно конденсируются на поверхности кварца.

Поверхность кварца с нанесенными на нее частицами объекта (рис. 1,*а*) покрывается угольной пленкой путем термического распыления углерода под колоколом

вакуумной установки для препарирования. Распыление углерода осуществляется при помощи вольтовой дуги между спектрально чистыми угольными электродами диаметром 5 *мм* при 10^{-3}—10^{-4} *мм* рт. ст. (рис. 2). Угольные электроды подвижно укрепляются при помощи медной проволоки *2* диаметром 2—2,5 *мм* в верхнем испарителе *3* установки для препарирования. Оба электрода затачиваются под углом 45° и контактируют между собой, как показано на рис.2, под действием собственной силы тяжести. Расстояние между дугой и объектом 10 *см*. Толщина используемых угольных отпечатков около 100 Å. Контроль толщины пленки в процессе ее напыления осуществляется визуально по почернению матовой пластинки, располагаемой на расстоянии 5 *см* от дуги. Время напыления пленки при силе тока 20—30 А составляет 15—30 сек.

Для предотвращения деформации отпечатка при его отделении угольная пленка укрепляется парафином (рис. 1, *б*) путем погружения покрытой углем поверхности кварца в каплю расплавленного парафина. После застывания парафина полученный

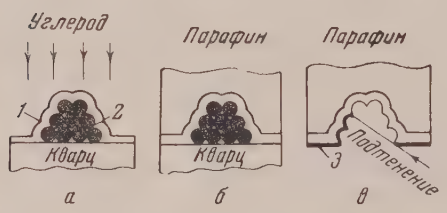


Рис. 1

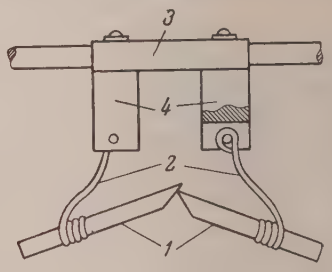


Рис. 2

Рис. 1 Последовательность операций приготовления угольного отпечатка (от *а* к *б* и *в*): *1* — угольная пленка; *2* — объект; *3* — слой металла для подтенения

Рис. 2. Держатель угольных электродов установки для препарирования: *1* — угольные электроды; *2* — держатели угольных электродов; *3* — верхний испаритель; *4* — клеммы испарителя

таким образом слепок погружается в плавиковую кислоту до полного растворения кварца и нанесенных на кварц объектов. После вторичной промывки отпечатка в плавиковой кислоте и дистиллированной воде угольный отпечаток подтеняется платиной или хромом (рис. 1, *в*) под колоколом вакуумной установки для препарирования при 10^{-4} *мм* рт. ст. Платина термически распыляется по способу Стронга [9]. Растворение парафина происходит в толуоле при помещении отпечатка на предметную сеточку.

Съемка полученных таким образом отпечатков производилась в электронном микроскопе УЭМ-100 при напряжении 60 kV.

Разрешение структуры мелких объектов отпечатками. В качестве стандартного объекта для определения разрешающей способности отпечатков были выбраны кристаллы дыма MgO. Угольный отпечаток с кристаллов MgO (рис. 3) с большой точностью воспроизводит кубическую форму кристаллов, снимок которых на просвет дан на рис. 4. Разрешение такого отпечатка $\sim$ 50 Å.

Следует особенно подчеркнуть, что для анализа взаимного расположения отдельных частей объекта весьма полезным оказывается стереосъемка отпечатков. На рис. 5 представлена стереомикрофотография угольного отпечатка диатомеи, нанесенной на скол плавленого кварца. Микрофотография дает представление о структуре всего скелета, в то время как при съемке на просвет наблюдается только его внешняя форма.

Возможности угольных отпечатков в разрешении структуры агрегатов особенно отчетливо проявляются при съемке отдельных частиц высушенного гидрогеля. В то время как на микрофотографии силикагидрогеля, высушенного на коллодиевой подложке (рис. 6), наблюдаются отдельные комкообразные частицы размером 200—1500 Å без отчетливой внутренней структуры, микрофотография угольного отпечатка с таких частиц (рис. 7) позволяет наблюдать первичные шаровидные частицы, из которых состоят эти крупные комки, уплотняющиеся при высушивании.

Следует отметить, что большая термическая и химическая стойкость поверхности кварца позволяет подвергать нанесенные на его поверхность объекты различного рода термическим и химическим обработкам и в том числе проводить микрохимические реакции и изучать кристаллические продукты реакций при помощи угольных отпечатков. При этом хорошее разрешение и четкость передачи граней и углов отдельных кристаллов (рис. 3) позволяют применять этот метод для целей качественного микроанализа.

Авторы выражают благодарность проф. А. В. Киселеву за помощь и советы в работе.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
19.VI.1957

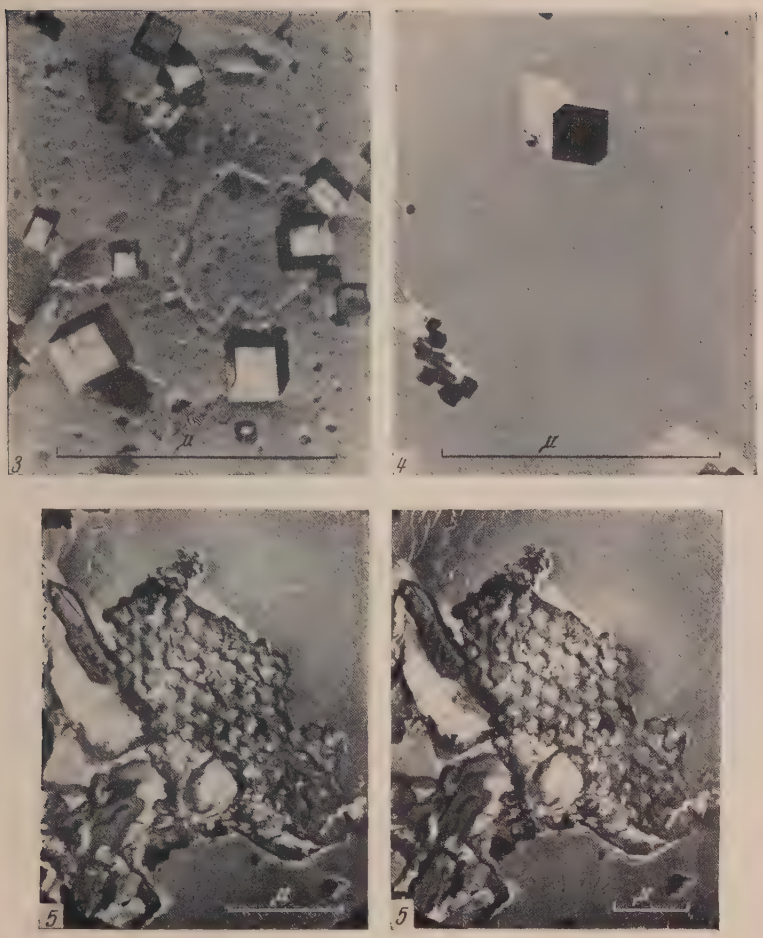
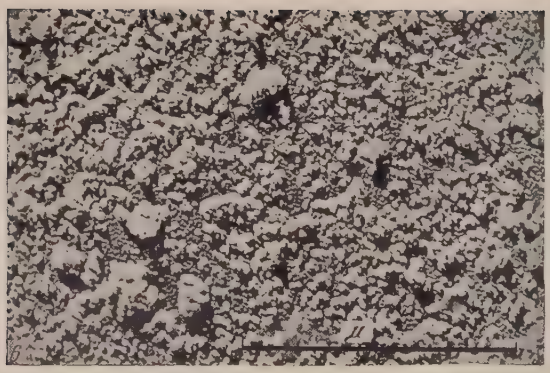
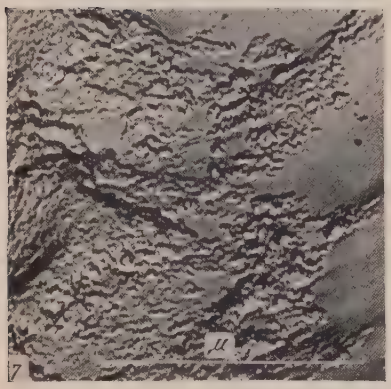


Рис. 3. Микрофотография угольного отпечатка с кристаллов MgO. × 45 000

Рис. 4. Микрофотография кристаллов MgO на просвет. × 45 000

Рис. 5. Стереомикрофотография угольного отпечатка с диатомеи. ×12 000





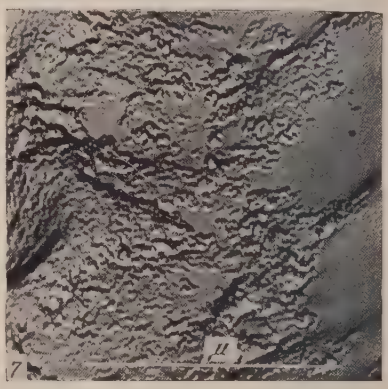


Рис. 6. Микрофотография гидрогеля, высушенного на коллодиевой подложке. × 45 000

Рис. 7. Стереомикрофотография угольного отпечатка с гидрогеля, нанесенного на скол кварца. × 45 000

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Лукьянович, Е. А. Леонтьев, Б. С. Мильман, ДАН, **112**, 461, 1957.
2. Feng I-Ming, Journ. Appl. Phys., **27**, 472, 1956.
3. E. Zehender, U. Kranzbühler, Zs. Wiss. Mikrosk., **63**, 238, 1957.
4. H. König, G. Helwig, Zs. Phys., **129**, 491, 1951.
5. F. Gasenick, R. Haefer, Monatsh. Chem., **83**, 1069, 1952.
6. E. Koberstein, Monatsh. Chem., **85**, 1287, 1954.
7. H. Sitte, Naturwiss., **42**, 366, 1955.
8. D. E. Bradly, Brit. Journ. Appl. Phys., **5**, 96, 1954.
9. Д. Стронг, Техника физического эксперимента, Лениздат, 1948, стр. 177.

THE TECHNIQUE OF PREPARATION OF CARBON REPLICAS FOR THE ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF MINUTE OBJECTS

V. I. Lygin and *Chen'Ven'-khan (Moscow)*

Summary

A method of preparing carbon replicas of minute objects 0.05 — 10 μ in size has been proposed. The resolving power of the replicas is 50 Å. Stereophotographing of the replicas permits the study of the structures of porous powders.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

ДИСКУССИЯ

О СТАТЬЕ М. М. ПАВЛЮЧЕНКО «КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ» [1]

П. И. Белькевич

В связи с ответом М. М. Павлюченко [2] на наши критические замечания [3] к его статье [1] мы вновь вынуждены возвратиться к обсуждению этого вопроса.

Ответ М. М. Павлюченко сводится к отрицанию того, что из развиваемых им в статье [1] представлений следует, что новые центры роста ядер твердого продукта образуются также в зоне уже прореагировавшего вещества. Он пишет: «Я нигде в своей работе не указываю, что центры возникают в пределах круга с радиусом $(t - \tau)\ v$, а тем более в пределах уже растущего ядра твердого продукта, так как это является абсурдом» [2].

Мы вполне удовлетворены тем, что М. М. Павлюченко признает такое представление абсурдом. Совершенно непонятно, однако, каким образом М. М. Павлюченко не разобрался в собственной статье [1], так как математические формулы, выводимые им основываются именно на этом абсурдном предположении. Для полной ясности

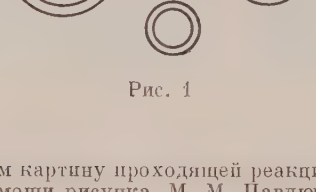


Рис. 1

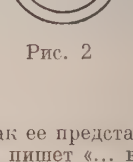


Рис. 2

проиллюстрируем картину проходящей реакции так, как ее представляет М. М. Павлюченко при помощи рисунка. М. М. Павлюченко [1] пишет «... введем следующие обозначения: v — скорость линейного распространения реакции; N — число молекул на единицу площади; $f(t)$ — совокупность длин всех окружностей, ограничивающих область поверхности раздела к моменту времени t. Число возникающих атомов и радикалов на поверхности в промежутке времени между τ и $\tau + d\tau$ равно $Nf(\tau)\ v\ d\tau$».

Эти представления соответствуют картине, изображенной на рис. 1. На этом рисунке представлены три окружности, которые по М. М. Павлюченко, ограничивают область поверхности раздела к моменту времени t. Тогда $f(t)$ представляет их суммарную длину, а $f(\tau)\ v\ d\tau$ будет равно в таком случае суммарной площади колец, соответствующих увеличению площадей, ограничиваемых окружностями, за время $d\tau$. Умножая эту площадь на N — число молекул на единице площади, согласно М. М. Павлюченко, получаем «число возникающих атомов или радикалов на поверхности в промежутке времени между τ и $\tau + d\tau$...». Ясно, что все эти атомы или радикалы образуются в пределах площади изображенных колец.

М. М. Павлюченко вводит далее поправочный коэфициент k, который учитывает возможность того, что не все прореагировавшие молекулы дадут активные атомы или радикалы. Введение этого коэффициента ни в какой степени, однако, не меняет того положения, что по развиваемому М. М. Павлюченко представлению атомы или радикалы образуются в пределах поверхности, ограниченной кольцами, изображенными на рис. 1. Это соответствует представлениям М. М. Павлюченко, а именно: «в образовании активных центров на поверхности могут принимать участие лишь атомы и радикалы, которые возникают в поверхностном слое на границе раздела» ([1] стр. 998). К сожалению, на второй половине той же страницы М. М. Павлюченко забывает об этом и выводит формулы, которые фактически выражают собою образование новых центров в

лько на границе раздела, но и на уже прореагировавшей поверхности. Установив рмулу для числа активных центров $kNf(\tau)\,vd\tau$, М. М. Павлюченко пишет далее: о времени t вокруг каждого центра образуется на поверхности в результате реакции руговая граница с радиусом $(t-\tau)\,v$ и с длиной окружности $2\pi(t-\tau)\,v$». Что это ачит? Это значит, что, по М. М. Павлюченко, вокруг каждого активного центра, разовавшегося в пределах площадей, ограниченных концентрическими окружностя- на рис. 1, в свою очередь, образуются круговые зоны реакции с радиусом $(t-\tau)\,v$. а картина представлена на рис. 2. Из этого рисунка ясно видно, что круговые пло- ади, описываемые вокруг активных центров, распространяются не только на све- ую, не прореагировавшую поверхность, но и на уже прореагировавшую поверхность, ключенную внутри окружностей, описанных вокруг ранее образовавшихся центров акции. С этого момента дальнейшие вычисления М. М. Павлюченко превращаются чисто математические упражнения, не имеющие под собой физической основы.

Академия наук БССР
Институт торфа
Минск

Поступила
2.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, **29**, 996, 1955.
2. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, **30**, 1678, 1956.
3. П. И. Белькевич, Журн. физ. химии, **30**, 706, 1956.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К ВОПРОСУ О СПЕКАНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

О. М. Полторак и Г. П. Панасюк

Излагаемые ниже данные получены нами в 1955 г., однако в свое время мы их не опубликовали, считая основной результат — установление практически монотонного характера спада кривой спекания серебряного катализатора — достаточно очевидным и не вносящим чего-либо нового в принятые представления о спекании катализаторов. Однако в работах ряда авторов — А. Н. Шлыгина, Ринеккера, В. П. Лебедева и их сотрудников [1—3] найдено, что, казалось бы, естественный, монотонный спад активности катализатора с ростом температуры его приготовления является скорее редким исключением, чем правилом, так как он не был установлен ни в одном из рассмотренных в [1—3] случаев, а на опыте наблюдалась более сложная — полиэкстремальная зависимость. Поэтому вопрос об общем типе кривой спекания катализаторов вновь приобрел актуальность, и, как нам кажется, приводимые ниже данные могут способствовать решению возникшей задачи.

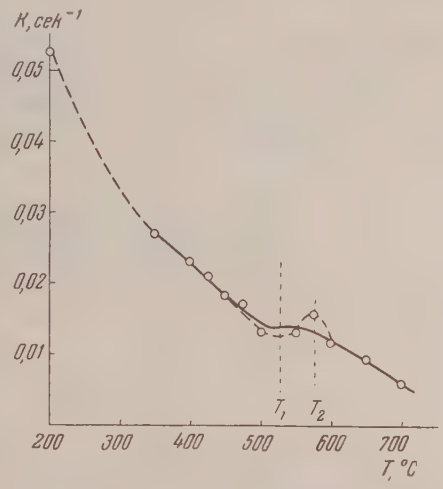
Мы изучали свойства серебряных катализаторов, полученных термическим разложением $(COOAg)_2$. Разложение проводилось в течение 5 час. при медленном повышении температуры от 150 до 200° С. Полученные образцы Ag-черни подвергались спеканию при 350—700° С в течение 3 час. в печи, предварительно нагретой до заданной температуры и при давлении остаточных газов (воздух) 0,1 *мм* рт. ст. После спекания катализаторы растирались в агатовой ступке и просеивались через ряд сит. В качестве контрольного процесса использовалось разложение перекиси водорода (при 20±0,05° С), протекавшее в условиях наших опытов по первому порядку относительно H_2O_2. Реакционный сосуд совершал 200 качаний в минуту; для опыта использовалось 0,020 г катализатора. За меру активности принята константа скорости первого порядка.

На рисунке приведена «кривая спекания», показывающая зависимость измеренной при 20° С активности катализатора от температуры его приготовления. Из рисунка видно, что с ростом температуры спекания активность спадает почти линейно, но в области 570° С можно усмотреть некоторый относительный (пунктирная кривая на рис. 1) максимум активности. Интерпретация этих результатов не представляет особых трудностей, если их рассматривать с точки зрения представлений об активности атомной фазы. Кристаллизация серебра, получающегося при разложении $(COOAg)_2$, протекает при низких (с точки зрения правила Таммана) температурах, и на поверхности возникающих при 200° С кристаллов следует ожидать высоких, по сравнению с равновесным значением, концентраций атомной фазы. Если ни при одной из рассмотренных температур не успевает за время опыта (спекания) установиться равновесная концентрация атомов на поверхности, то кривая спекания будет иметь вид монотонно спадающей кривой, так как с ростом температуры растет скорость исчезновения неравновесных количеств атомной фазы. Если же такое равновесие успевает установиться, но ниже температуры Таммана (температуры, при которой начинается быстрый рост крупных кристалликов за счет более мелких), то активность, обусловленная атомной фазой, должна с ростом температуры пройти через минимум и максимум, так как (подробнее см. в работе одного из авторов [4]) равновесная концентрация атомов на поверхности кристаллов растет с температурой до тех пор, пока не начнется укрупнение кристалликов (на правильно образованных кристалликах она пренебрежимо мала). Если температуру, обозначенную на рисунке через T_1, принять за температуру установления равновесия атомов на поверхности, то T_2 должно лежать выше температуры 0,5 $T_{пл}$, что в данном случае и имеет место. Однако более строгой проверкой было бы измерение поверхности катализатора: исключая область низких температур спекания (область перехода аморфного катализатора в первичный кристаллический, т. е. в нашем случае ниже 200° С), поверхность катализатора должна оставаться практически постоянной до T_2, после чего наблюдается ее резкое падение. Так как в наших опытах измерения поверхности не проводилось, то мы не настаиваем на приведенном выше объяснении. Вместе с тем всякое доказательство рекристаллизации, т. е. роста крупных кристаллов за счет более мелких, всегда говорит об установлении поверхностной концентрации атомов, равновесной относительно наиболее мелких кристалликов, так как в ином случае при бо́льших концентрациях атомов не может происходить их распад.

Однако соображения, аналогичные проведенным выше, не пригодны для интерпрета-ции резко полиэкстремальных кривых спекания, например, вида, приведенного в ра-боте [3], по двум причинам: во-первых, из-за наличия большого числа максимумов, расположенных в малом температурном интервале, а во-вторых, из-за наличия при-мерно равной активности в максимумах.

Таким образом наши данные, а также данные Мекстеда и Муна [5] (констатировав-ших плавный спад каталазной активности платиновой черни, спеченной при различных температурах) показывают отчетливо иную картину, чем та, которая найдена в рабо-тах [1—3]. Возникает естественный вопрос: сталкиваемся ли мы здесь с новым физи-ко-химическим явлением, или различие обусловлено особенностями методики экспери-мента.

Последнее нам кажется более вероятным, особенно в связи со следующим обстоя-тельством. Как в наших опытах, так и в опытах Мекстеда и Муна металлическая чернь получалась при относительно повышен-ных температурах, так что спеканию подвергались однотипные уже закрис-таллизовавшиеся образцы. В отличие от этого в работах [1—3] металличе-ские черни получались при комнатной температуре или даже 0° С, так что воздействию высокой температуры под-вергались образцы практически аморф-ные. Так как число активных центров на поверхности зависит от типа неравно-весной структуры (подробнее см. [4]) кристаллов, а последняя (в отличие от условий полного равновесия) зависит не только от температуры, но и от «кинети-ческих» факторов, а также от числа осу-ществимых форм огранения (судя по дан-ным [1,3], для Pt-черни их три). Сово-купность точек, получаемая при обра-ботке данных по спеканию аморфных образцов, может и не соответствовать одной определенной кривой в коорди-натах активность — температура спека-ния. Другими словами, мы считаем, что результаты подобных опытов могут быть взаимно несопоставимы, так как образцы, получаемые при высокой темпе-ратуре, не повторяют истории образцов, спеченных при более низких температурах.



Зависимость каталазной активности (изме-ренной при 20° С) серебряной черни от температуры ее приготовления

С этой точки зрения очевидно, что при постановке опытов по спеканию катализа-торов предпочтительнее стандартизовать исходную металлическую чернь путем ее предварительной кристаллизации при какой-либо одной температуре, например наинизшей из рассматриваемых температур спекания. Поскольку этот опыт проводится со всей массой используемого в дальнейшем катализатора, то одновременно будет стан-дартизовано исходное состояние окисленной поверхности кристаллов, и, таким обра-зом, активность катализатора с бо́льшими основаниями можно будет рассматривать как функцию только одной переменной - температуры спекания; тем самым будет оправдано и построение кривых спекания. Исчезнет ли при этом ярко выраженная полиэкстремальность или нет (один максимум, вероятно, останется,— см. выше), окончательный ответ может дать только опыт, но во всяком случае результаты опыта будут доступны более однозначной физико-химической обработке.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
25.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Николаева и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, **24**, 427, 534, 1950; Г. Л. Феоктистов, Дипломная работа, МГУ, 1957.
2. G. Rienäcker u. H. Bremer, Zs. anorg. allg. Chem., **272**, 126, 1953.
3. Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, **30**, 196, 1956.
4. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, **29**, 1650, 1955.
5. E. B. Maxted u. K. J. Moon, Journ. Chem. Soc., 393, 1935.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 2

О ПРИРОДЕ ТОРМОЖЕНИЯ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

А. И. Левин

При анализе катодных процессов и поляризационных кривых, снятых в растворах комплексных и простых электролитов, обращает на себя внимание весьма существенная разница в значениях предельных плотностей тока. Так, предельные плотности тока, обнаруженные при осаждении различных металлов из комплексных растворов, не превышают обычно 4—7 mA/*см*², тогда как в случае осаждения металлов из растворов их сернокислых солей значения $i_{пр}$ достигают величины 65—78 mA/*см*² (таблица).

Предельные плотности тока при осаждении различных металлов из комплексных и простых электролитов (в отсутствие перемешивания)

Состав электролита	$i_{пр}$, mA/*см*²	Источник
$K_2Zn(CN)_4$ 0,204 *г-экв/л* + KCN 33 *г-экв/л*	2,0	[1]
$K_2Zn(CN)_4$ 0,394 *г-экв/л* + KCN 0,06 *г-экв/л*	4,5	[1]
0,01 *N* $[Cd(CN)_2 \cdot 2NaCN]$	2,5	[2]
0,1 *N* $[Cd(CN)_2 \cdot 2NaCN]$	6,5	[2]
0,01 *N* $[AgCNS \cdot 2KCNS]$	4,0	[3]
0,01 *N* K_3AgJ_4	4,8	[3]
0,05 *M* $CuSO_4$ + 0,77 *M* NH_4OH	2,8	[4]
0,05 *M* $CuSO_4$ + 0,116 *M* $Na_2S_2O_3$	2,0	[4]
0,05 *M* $CuSO_4$ + 0,1 *M* $Na_4P_2O_7$	2,6	[4]
0,5 *N* $ZnSO_4$ + 0,1 *N* H_2SO_4	65,0	[5]
0,8 *N* $ZnSO_4$ + 0,3 *N* H_2SO_4	70,0	[5]
0,25 *N* $CuSO_4$ + 5 H_2O	78,0	[6]

Малая предельная плотность тока, характерная для катодного осаждения металлов из комплексных электролитов, объяснялась обычно следствием замедленной диссоциации комплексных ионов и недостаточной скоростью диффузии к электродной поверхности катионов металла.

Если учесть, однако, что константы нестойкости комплексов типа $Me(CN)_2^-$ или $Me(CN)_4^{3-}$ лежат в пределах $1 \cdot 10^{-16}$—$5 \cdot 10^{-28}$, легко показать, что обменные процессы с растворителем должны привести к возникновению исчезающе малых количеств простых ионов соответствующего металла [7]. В таком случае время существования свободных ионов металла не превышает 10^{-20} сек., и возможность их участия в электродной реакции представляется весьма маловероятной.

Действительно, к настоящему моменту имеется достаточное число литературных и опытных данных, свидетельствующих о том, что непосредственными участниками электродной реакции при использовании растворов комплексных солей оказываются не простые, а сложные ионы [8].

Анализируя, какие из ионов принимают участие в катодной реакции, следует заметить, что, поскольку подавляющее число комплексных растворов относится к категории сильных электролитов и подчиняется тем же законам, что и простые сильные электролиты, равновесное состояние подобных систем не может характеризовать собой ни состава ионов, преобладающих в приэлектродных слоях раствора при электролизе, ни скорости их взаимодействия. Последнее положение вытекает из условия, что термодинамика не предопределяет кинетики реального процесса при заданной плотности тока.

Как известно, в отсутствие тока в растворе при наличии какого-либо катиона Me^+ и комплексообразователя KX одновременно может существовать ряд ионных форм,

пример, $Me[X]$, $KMe[X]_2$, $K_2Me[X_3]_3$, $K_3Me[X]_4$ и т. п., содержание которых опре-
яется их константой нестойкости и сольватационными равновесиями.

В противоположность ионным и кислотно-основным равновесиям, которые уста-
вливаются мгновенно, сольватационные равновесия типа

$$[Me(X)] + n\,H_2O \rightarrow [Me(H_2O)_p]^+ + [(X(H_2O)_q]^-$$

отекают во времени. В связи с этим скорости реакций комплексообразования могут
зличать на величину порядка 10^{10}, что отвечает разнице энергий активации в
1 *ккал* [9]. При пропускании тока картина осложняется прежде всего из-за изменений
. католита и сдвигов равновесия гидролиза. В таком случае возможно возникнове-
е новых ионных образований, концентрирующихся в приэлектродных слоях.

Рассмотрим картину концентрационных изменений в католите в предположении,
о преобладающей формой комплекса в отсутствие тока при сравнительно небольших
бытках комплексообразователя KX будет анион MeX_2^-.

В таком случае ванну, содержащую указанный ион, можно представить схемой:

$$Me^- \,|\, KMeX_2,\ KX,\ H_2O \,|^+ Me.$$

Обозначим через y долю тока, переносимую в электролите ионами соли $KMe(X)_2$,
через $(1-y)$ — ионами KX. Пусть далее n_1 и n_2 выражают числа переноса катиона
в этих случаях, а A и $(1-A)$ — выходы по току Me и H_2.

Тогда, исходя из возможности совместного разряда на катоде ионов MeX_2^-
и H^+, получим (пренебрегая диффузией) следующий катодный баланс.

Диссоциация: $KMeX_2 \rightarrow K^+ + MeX_2^-$; $KX \rightarrow K^+ + X^-$; $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$.

Разряд: $A\,MeX_2^- + A\,F \rightarrow A\,Me + 2A\,X^-$; $(1-A)\,H^+ - (1-A)\,F \rightarrow {}^1/_2(1-A)\,H_2$.

Перенос: $y(1-n_1)\,K^+ - xn_1\,MeX_2^- + (1-y)(1-n_1)\,K^+ + (1-y)\,n_2\,X^-$.

В итоге: $-(A + yn_1)\,KMeX_2 + (2A - n_2 + n_2y)\,KX - (1-A)\,H_2O + (1-A)KOH +$
$A\,Me + {}^1/_2(1-A)\,H_2 - F$.

Таким образом у катода имеет место убыль концентрации $KMeX_2$, в то время
к содержание комплексообразователя KX и щелочи KOH непрерывно возрастает.
Концентрирование комплексообразователя у катода может привести к его преиму-
щественной адсорбции.

Действительно, исследования поверхностных явлений в комплексных растворах
казывают на наличие весьма значительных адсорбционных сил между поверхностью
металла и комплексными ионами. Можно, по-видимому, утверждать, что наиболее
щественное отличие в поведении комплексных ванн при катодном осаждении метал-
ов заключается как раз в высокой адсорбционной способности ионов электролита.

Адсорбированный ион и кристаллическую решетку адсорбента можно в таком слу-
е рассматривать как единую систему. Если обозначить через A адсорбируемый ион
eX, а через B решетку адсорбента, то адсорбция представляет поверхностную ре-
кцию типа

$$A + B \rightarrow AB,$$

результате которой образуется новое промежуточное соединение AB, которое, по
ей вероятности, обладает иным распределением электронов по сравнению с A и B
отдельности.

Одновременно здесь могут протекать реакции диспропорционирования ионов,
роходящие по схеме:

$$MeX_{n-1} \leftarrow 2MeX_n \rightarrow MeX_{n+1}.$$

Таким образом электрохимическое восстановление сложных ионов и молекул на
атоде до металла должно протекать с образованием ряда промежуточных относительно
алоустойчивых соединений [10].

Особое влияние на сдвиги в ионном равновесии, а следовательно, и на течение по-
рхностных реакций, оказывает защелачивание католита, которое является следстви-
м совместного разряда анионов MeX_2 и ионов водорода на катоде. Увеличение pH
рикатодного слоя может не только изменить прочность комплекса *, но является при-
ной образования гидроокисей и основных солей металла, которые в свежем состоя-
ии обладают свойствами геля [11]. В таком случае вновь образованные коллоидные
звеси будут также адсорбироваться на поверхности катода с образованием особенно
рудорастворимых плотных, пассивных пленок, что приводит к полному экраниро-
анию электрода. Торможение электрохимических процессов становится при этом
астолько значительным, что возникает необходимость в дополнительной энергии акти-

* Под действием щелочи происходит нарушение молекулярной целостности исход-
ого комплекса [7].

вации для осуществления электродного акта между комплексными ионами и электр нами.

Одновременно, в результате заметного возрастания электродной поляризаци наблюдается явно выраженное качественное изменение свойств катодных осадко Пассивирующие катод адсорбционные слои выполняют роль своеобразного регулятор роста кристаллов, влияя на кинетику образования зародышей. Образование новых з родышей становится столь же вероятным явлением, что и рост ранее возникших це тров. Действительно, исследование характера катодных осадков из комплексны электролитов показывает, что, в каком бы виде ни осаждался металл — в форме блест щего или матового, его микроструктура не имеет четко выраженной кристаллическо формы. Таким образом направление преимущественного пассивирования определяе как текстуру, так и характер катодных отложений металлов из комплексных эле тролитов.

Зависимость $\varphi_k = f(c)$ свидетельствует о том, что процесс образования пассивиру щих слоев на металле связан с явлением насыщения; это лишний раз подтверждает и адсорбционную природу. Плотность вещества в адсорбционном поле меняется п экспоненциальному закону, начиная от плотности, отвечающей неадсорбированном веществу, и возрастая до предельных размеров, которые отвечают полному блокиров нию поверхности катода.

В таких случаях потенциальный барьер становится весьма большим и торможен электродной реакции сопровождается резким ограничением тока в довольно широко области потенциалов, соответствующих устойчивому существованию адсорбционны слоев на поверхности. Последнее обстоятельство оказывает решающее влияние на хо поляризационных кривых: на $i - \varphi_k$ кривой возникает горизонтальный участок характеризующий собой достижение предельного тока для разряда комплексных ионо

Можно заключить, что в противоположность растворам простых солей металлов где предельные плотности тока вызываются недостаточной скоростью диффузии гидра тированных катионов к электродной поверхности [12] в комплексных электролитах предельные условия вызываются блокированием катодной поверхности устойчивым адсорбционными слоями.

Нетрудно заметить, что значения величин предельного тока в комплексных электро литах в 12—15 раз меньше (см. таблицу), чем при использовании растворов просты солей *, тогда как энергия активации, необходимая на преодоление возросшего поте циального барьера здесь примерно во столько же раз больше. В самом деле, в комплек ных электролитах энергия активации достигает величины порядка 10—30 *ккал*, тогд как при осаждении металлов из растворов их простых солей она не превышает 2-6 *ккал* [13].

Рассмотренный в настоящей статье случай пассивирования катодной поверхност в комплексных растворах по своей природе имеет много общих черт с торможение электродных реакций при наличии в электролитах посторонних органических поверх ностно-активных веществ. Наиболее подробно такие примеры торможения электро ных реакций были разобраны О. А. Есиным [14] и М. А. Лошкаревым и А. А. Крюко вой [15]. Необходимо лишь подчеркнуть, что при использовании комплексных электро литов образование адсорбционных слоев, пассивирующих поверхность катода, прои ходит в отсутствие каких-либо посторонних добавок. В таком случае тормозящее дей ствие целиком и полностью зависит от pH и природы восстанавливающихся на катод комплексных ионов, меняющих вследствие адсорбции их на поверхности химическу природу электродного металла при электролизе. Относительно малые значения $i_{пр}$ дл комплексных электролитов при ближайшем рассмотрении зависят как от замедленно проникновения комплексных ионов через адсорбционный слой, так и от значения ψ_1 потенциала.

Как показали исследования [16], электродная поляризация при электроосажде ниях металлов из комплексных растворов обусловлена замедленным разрядом ионо и подчиняется уравнению А. Н. Фрумкина [10]:

$$\varphi_к = K - \frac{RT}{\alpha z_к F} \ln i + \frac{RT}{\alpha z_к F} \ln c_- + \frac{z_а + \alpha}{\alpha} \psi_1,$$

где $\varphi_к$ — потенциал катода; $z_к$ — заряд центрального атома металла в комплексе $z_а$ — заряд комплексного аниона; c_- — поверхностная концентрация анионов: ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности катода, α и K — постоянные.

В таком случае увеличение концентрации ионов комплексообразователя (CN^-, $P_2O_7^{-4}$ и т. п.), не меняя практически концентрации разряжающихся ионов, делает потенциал φ_{i-0} более отрицательным. Нетрудно заметить, что $\Delta\varphi$ при этом уменьшается, так как

$$\Delta\varphi = \varphi_к - \varphi_{i=0}.$$

* Как показал О. А. Есин [14], эта разница остается и при равных концентрациях соответствующего металла.

Отклонения от этого правила могут быть связаны либо с изменением природы толщины катодной пассивной пленки, либо с изменением природы разряжающихся онов.

Что касается влияния ψ_1 на величину поляризации, то оно зависит от коэффициен- а перед ним. При прохождении через точку нулевого заряда знак ψ_1-потенциала ме- яется с положительного на отрицательный, что приводит к увеличению сил электро- атического отталкивания и росту катодной поляризации.

Из уравнения для $\varphi_к$ следует, что поверхностная концентрация восстанавливаю- ихся на катоде анионов зависит от всех тех факторов, которые оказывают влияние а ψ_1-потенциал.

Приближенно величина ψ_1-потенциала может быть представлена выражением [10]:

$$\psi_1 = \text{const} + \frac{2RT}{z_a F} \ln(\pm \varphi_a) - \frac{RT}{z_a F} \ln c,$$

де c — концентрация электролита; z_a — валентность аниона; φ_a — потенциал у по- ерхности электрода, отнесенный к потенциалу в середине раствора, условно прини- аемому за нуль.

Знак плюс перед φ_a относится к величине ψ_1, когда последний положителен, ми- ус — для отрицательного ψ_1-потенциала. Таким образом ψ_1 зависит от общего потен- иала электрода, от концентрации электролита, валентности ионов, присутствия ней- ральных солей и т. п.

В заключение необходимо подчеркнуть, что представление о роли водорода при лектролитическом осаждении металлов, как о факторе, способствующем появлению лачительных внутренних напряжений в осадке, является неполным.

Мы видели, что роль водорода при совместном выделении его с металлом прежде сего сводится к изменению pH католита и сдвигам в равновесии гидролиза, которые казывают весьма существенное влияние на пассивирование катода и торможение лектродной реакции.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
12.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин и Е. А. Алфимова, Журн. физ. химии, 8, 137, 1936.
2. S. Glasston, Journ. Chem. Soc., London, 690, 1929.
3. А. И. Левин, Труды Уральск. индустр. ин-та им. С. М. Кирова, сб. 27, стр. 3, 1947.
4. А. И. Левин и Е. А. Укше, Сб. статей по общей химии, 2, 798, Изд-во АН СССР.
5. О. А. Есин и А. И. Левин, Журн. общ. химии, 6, 1539, 1936.
6. А. И. Левин и Т. Н. Рогаткина, Сб. Трудов Уральск. политехн. ин-та, № 69, 34, 1957.
7. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951, стр. 350—368.
8. Т. А. Крюкова, ДАН, 75, 517, 1949; А. Н. Фрумкин и Г. И. Флорианович, ДАН, 79, 997, 1951; 80, 907, 1951.
9. H. Taube, Chem. Rev., 50, 69, 1952.
0. А. И. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952.
1. Х. Бриттон, Водородные ионы, ОНТИ, 1938.
2. О. А. Есин и А. И. Левин, Журн. общ. химии, 5, 1302, 1935.
3. В. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 880, 1950.
4. О. А. Есин, Труды Уральск. индустр. ин-та, Сб. 27, ср. 52, 1947.
5. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 209, 1940; 26, 737, 1952.
6. А. И. Левин и Е. А. Укше, ДАН, 91, 119, 1953; 89, 1045, 1953; Журн. прикл. химии, 28, 338, 1955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ ХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ С РАСПЛАВЛЕННЫМИ СОЛЯМИ*

Б. Ф. Марков

При измерении э.д.с. химической цепи, составленной из расплавленного свинца хлористого свинца и хлорного электрода, Л. Суский [1] наблюдал ярко выраженно непостоянство температурного коэффициента э.д.с.: если при 500° d э.д.с./$dT \approx 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ V *град*$^{-1}$, то при 700° d э.д.с./$dT \approx 0{,}7 \cdot 10^{-3}$ V *град*$^{-1}$**.

В противоположность этим результатам большинство исследователей, измеряв ших э.д.с. цепи Pb $PbCl_2$,Cl_2 [2, 3], получили линейное изменение э.д.с. с температуро в пределах ошибок измерений. Л. Суский считает недостоверными результаты изме рений тех авторов, которые нашли постоянство температурного коэффициента э.д.с. этой цепи, объясняя это тем, что для обнаружения изменения температурного коэффи циента необходимо тщательное диафрагмирование электродных пространств, как эт имело место в его работе.

В связи с таким заключением мы сочли целесообразным рассмотреть вопрос о тем пературной зависимости э.д.с. химических цепей такого типа с тем, чтобы показат ошибочность вывода, сделанного Л. Суским.

Связь между изобарно-изотермическим потенциалом, энтальпией и энтропией химической реакции, как известно, дается общим термодинамическим соотношением

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S.$$

Применительно к химической реакции, происходящей в гальваническом элементе это соотношение напишется в следующем виде (уравнение Гиббса—Гельмгольца):

$$-nFE = \Delta H - TnF\frac{dE}{dT}.$$

Из сопоставления этих уравнений вытекает, что

$$\Delta S = S_{MeX_2} - S_{Me} - S_{X_2} = nF\frac{dE}{dT}.$$

Совершенно очевидно, что постоянство температурного коэффициента э. д. будет иметь место в случае, когда энтропия реакции в рассматриваемом температурном интервале не меняется. Чтобы проверить это, достаточно только проследить изменение энтропии реакции, используя для этой цели данные по зависимости теплоемкости компонентов химической реакции от температуры.

Для расчета нами приняты по справочнику [4]:

$$C_{p,\,PbCl_2\,(ж)} = 27{,}2 \text{ кал град}^{-1} \text{ г-моль}^{-1}, \quad C_{p,\,Pb\,(ж)} = 6{,}8 \text{ кал град}^{-1} \text{ г-атом}^{-1},$$
$$C_{p,\,Cl_2} = 8{,}77 + 0{,}25 \cdot 10^{-3}\,T - 0{,}603 \cdot 10^{-5}\,T^{-2} \text{ кал град}^{-1} \text{ г-моль}^{-1}.$$

Путем графического интегрирования в температурном интервале 773—973° К найдены следующие изменения энтропии компонентов:

$$(S_{Cl_2})_{973} - (S_{Cl_2})_{773} = 2{,}05 \text{ э. е.}; \quad (S_{Pb})_{973} - (S_{Pb})_{773} = 1{,}56 \text{ э. е.};$$
$$(S_{PbCl_2})_{973} - (S_{PbCl_2})_{773} = 6{,}27 \text{ э. е.}$$

В целом для реакции:

$$(\Delta S)_{973} - (\Delta S)_{773} = 6{,}27 - 2{,}05 - 1{,}56 = 2{,}66 \text{ э. е.}$$

Отсюда:

$$\left(\frac{d\,\text{э. д. с.}}{dT}\right)_{973} - \left(\frac{d\,\text{э. д. с.}}{dT}\right)_{773} = \frac{(\Delta S)_{973} - (\Delta S)_{773}}{0{,}239\,nF} = \frac{2{,}66}{2 \cdot 23060} = 0{,}058 \cdot 10^{-3} \text{ V град}^{-1}.$$

---

* В связи со статьей Л. Суского [1],

** Определено нами из кривой рис. 3 в статье Л. Суского.

Поскольку энтропия этой реакции такова, что $\Delta S = S_{PbCl_2} - S_{Pb} - S_{Cl_2} < 0$, температурный коэффициент э. д. с. остается всегда отрицательным. Однако в температурном интервале 773—973° К изменение энтропии имеет обратный знак: $(\Delta S)_{973} - (\Delta S)_{773} > 0$; следовательно, будет происходить уменьшение абсолютного значения отрицательной величины температурного коэффициента э. д. с., в нашем случае на 0,058V *град*$^{-1}$. По этой причине кривая э. д. с. — температура будет обращена своей выпуклостью к оси температуры, а не наоборот, как это имело место в работе Л. Суского.

Таким образом экспериментальные результаты Л. Суского противоречат термодинамическому расчету *.

Изменение температурного коэффициента э.д.с. с температурой может быть вызвано также падением парциальной упругости пара хлора из-за заметной летучести соли. Так, например, Лоренц и Вельде [5] обнаружили для цепи $Zn\,ZnCl_2\,Cl_2$ непостоянство d э.д.с./dT. Особенно резкое падение э.д.с. имело место выше 680° С. Эти авторы, однако, не объяснили этого факта. В монографии П. Ф. Антипина и др. [6] этот случай рассматривается как исключение из правила. Когда мы рассчитали парциальное давление хлора в этой цепи при различных температурах по данным упругости пара $ZnCl_2$ [7], а затем по уравнению

$$\Delta \text{ э. д. с.} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p}{P}$$

(где P — 760 *мм*, p — парциальное давление хлора) нашли понижение э.д.с. по этой причине, то оказалось, что после внесения поправки в измеренные величины э.д.с. линейная зависимость э.д.с. от температуры восстанавливается. Упругость пара $PbCl_2$ при 725° равна 40*мм*, при 684° 20 *мм* и при 648° 10 *мм* рт. ст. Как показывает расчет, понижение э.д.с. составляет при 725° 0,0023 V, при 684° 0,0011 V и при 648° 0,0005 V.

Следовательно, ниже 650° можно не учитывать поправки на упругость пара $PbCl_2$.

Несоответствие между требованиями теории и опытными данными работы Л. Суского трудно объяснить. Что касается роли диафрагмы, разделяющей электродные пространства и препятствующей смешению продуктов электролиза, то нужно сказать, что она выполняет лишь роль зоны, в которой происходит обратное соединение металла и хлора в соль.

Для создания обратимой химической цепи, по нашему мнению, должно быть выполнено следующее условие: прикатодная зона электролита насыщена металлом, а прианодная зона хлором. Будет ли промежуточная зона локализована в диафрагме или же распространена на большой объем электролита, вероятно, не имеет значения для обратимости цепи.

Следовательно, в противоречии с литературными данными наблюденное Л. Сусским [1] непостоянство температурного коэффициента э.д.с. химической цепи $Pb|PbCl_2|Cl_2$ в расплавленном состоянии не подтверждает и термодинамическим расчетом изменения энтропии реакции $Pb + Cl_2 = PbCl_2$ в температурном интервале 773—973° К.

Поправка на упругость пара $PbCl_2$ приводит лишь к незначительному отклонению от линейной зависимости э.д.с.— температура.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
3.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Суский, Журн. физ. химии, 30, 1855, 1956.
2. М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабышев, Журн. прикл. химии, 26, 263, 1953.
3. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко, Журн. физ. химии, 28, 1987, 1954.
«Теоретические константы неорганических веществ», Изд-во АН СССР, Москва, 1949.
5. R. Lorenz, H. Velde, Zs. anorg. allg. Chem., 183, 81, 1929.
6. П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Барзаковский, Н. А. Белозерский, Электрохимия расплавленных солей, ч. 1, ОНТИ, М.— Л., 1937.
7. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, Москва, 1949.

---

* Следует отметить, что теплоемкости жидких Pb и $PbCl_2$ определены с точностью 5—10%, однако это не скажется в заметной степени на конечном результате вычислений.

СОДЕРЖАНИЕ

Н. А. Бах и В. В. Сараева. Окислительные процессы в органических системах под действием ионизирующих излучений 209

Н. М. Чирков и Х. Р. Рустамов. Алкилирование бензола олефинами. IV. 219
Б. Е. Рубинштейн. Влияние ионов цинка и водорода на катализ перекиси водорода хроматом калия 224
С. Д. Громаков. Методы расчета свойств пятерных систем по данным для двойных систем. II 232
Р. Б. Гершман. Тепловые эффекты при плавлении в тройной системе свинец — олово — висмут. II 258
Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Н. В. Пешехонова. Теория стеклянного электрода. VIII 262
В. Ф. Бойко. Определение состава тонкодисперсных боратов никеля и кобальта по методу индифферентного компонента 270
А. Т. Вартанян и П. А. Карпович. Полупроводниковые свойства фталоцианинов. II 274
Л. В. Радушкевич. Теория осаждения частиц из газового потока на изолированном цилиндре в связи с процессом фильтрации аэрозолей 282
В. И. Кузьмич и И. З. Фишер. К теории расслоения газовой смеси при высоких давлениях 291
Г. В. Сакович и В. В. Болдырев. К вопросу о катализе твердым продуктом при топохимических реакциях 298
М. Х. Карапетьянц. О применении одного из методов сравнительного расчета к однокомпонентным двухфазным системам 306
Н. А. Заполькая. О мотоэлектрическом эффекте некоторых металлов в растворах окислителей 318
В. А. Каргин и Ю. С. Липатов. Исследование ориентации в высокополимерах. IV. 326
М. Г. Каганер. Максимумы термодинамических свойств и переход от газа к жидкости в надкритической области 332
А. Н. Харин и И. Е. Ампилогов. Сравнительная оценка роли кинетических факторов в динамике адсорбции уксусной и масляной кислот из водных растворов на угольной шихте 341
И. Ф. Тупицын и И. П. Твердовский. Исследование процесса обезводороживания скелетного никелевого катализатора. I 349
О. А. Есин и В. А. Чечулин. Катодная поляризация при выделении кремния, железа и натрия из оксидных расплавов 355
Г. М. Панченков, В. И. Горшков и М. В. Кукланова. Влияние добавок органических растворителей на равновесие ионного обмена. I. 361
Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин. О механизме электровосстановления нитробензола и некоторых его производных. I 368
С. В. Горбачев и Н. П. Гусев. Применение метода двух электродов для различения концентрационной и химической поляризации 374
В. А. Пальм. Исследование кислотности хлорсульфоновой кислоты. I . . . 380
М. Х. Глузман. Реакции с участием твердых органических веществ. X . . 388
Ю. Н. Шейнкер и И. Я. Постовский. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. VI 394
В. В. Александров и Н. А. Измайлов. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах 404
Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. Исследование кинетики анодного растворения германия 413
Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин. О механизме электроокисления сернистого газа на платине. I 418
Ан. Н. Несмеянов и И. А. Ильичева. Измерение давления насыщенного пара цинка и кадмия методом изотопного обмена 422
Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарян и Ю. Копытовский. Исследование механизма радикальных реакций. V 428
Н. К. Барамбойм. Кинетика механической деструкции высокополимеров 433
Б. В. Дерягин и И. И. Абрикосов. Прямые измерения молекулярного притяжения твердых тел. 44

М. Варшавский и С. Э. Вайсберг. О границах применимости кинетического уравнения первого порядка для реакций изотопного обмена 454

Методы и техника физико-химического исследования

И. Воскобойников, А. П. Кубанцев и В. А. Прохоров. Калориметрическая установка для измерения длительных тепловых процессов 460
И. Лыгин и Чэнь Вэнь-хан. Техника приготовления угольных отпечатков для электронно-микроскопического исследования структуры мелких объектов 465

Дискуссия

М. Белькевич. О статье М. М. Павлюченко «Кинетика разложения взрывчатых веществ» 468

Письма в редакцию

И. Полторак и Г. П. Панасюк. К вопросу о спекании катализаторов 470
М. Левин. О природе торможения катодных процессов в комплексных электролитах 472
Д. Марков. О температурной зависимости электродвижущих сил химических цепей с расплавленными солями 476

CONTENTS

A. Bakh and V. V. Saraeva. Oxidizing Processes in Organic System under the Influence of Ionizing Radiation. 209

M. Chirkov and Kh. R. Rustamov. The Alkylation of Benzene with Olefines. IV. On the Mechanism of the Reaction 219
E. Rubinstein. The Effect of Zinc and Hydrogen Ions on the Catalysis of Hydrogen Peroxide by Potassium Chromate 224
D. Gromakov. Methods of Calculating the Properties of Quinary Systems from Data on Binary Ones 232
B. Gershman. Heat Effects in the System Lead-Tin-Bismuth on Melting. III. Calculation of the Heat Effects of Phase Transition for Ternary Metallic Alloys 258
P. Nikol'skiĭ, M. M. Schul'z, N. V. Peshekhonova. The Transition of Glass Electrodes from One Metallic Function to Another 262
F. Boiko. Determination of the Composition of Finely Disperse Nickel and Cobalt Borates by the Inert Component Method 270
T. Vartanyan and I. A. Karpovich. The Semi-Conductor Properties of Phthalocyanines. II. The Spectral Dependence of the Photoconductivity and of the Optical Activation Energy of Phthalocyanines 274
V. Radushkevich. The Theory of the Deposition of Particles from a Gas Stream on an Isolated Cylinder 282
L. Kuzmich and I. Z. Fisher. On the Theory of the Separation of a Gaseous Mixture under High Pressures 291
V. Sakovich, V. V. Boldyrev. On the Catalysis by Solid Products during Topochemical Reactions 298
Kh. Karapetyants. On the Application of One of the Comparative Calculation Methods to Two Phase Single Component Systems. 306
A. Zapol'skaya. The Metoelectric Effect of Some Metals in Solutions of Oxidizing Agents. 318
A. Kargin and Yu. S. Lipatov. Orientation Studies on High Polymers. IV. 326
G. Kaganer. Maxima of Thermodynamic Properties and the Transition of Gas to Liquid in the Supracritical Region 332
N. Kharin and I. E. Ampilogov. A Comparative Evaluation of the Part Played by Kinetic Factors in the Dynamics of Adsorption of Acetic and Butyric Acids on a Charcoal Bed from Their Aqueous Solutions 341

I. F. Tupitsyn, I. P. Tvardovskiĭ. Studies on the Process of Dehydrogenation of a Skeleton Nickel Catalyst. A Study of the Dehydrogenation with the Aid of Electrochemical Methods 34
O. A. Esin and V. A. Chechulin. Cathodic Polarization in the Deposition of Silicon, Iron and Sodium from the Oxide Melts 35
G. M. Panchenkov, B. I. Gorshkov, M. V. Kuklanova. The Effect of the Addition of Organic Solvents on Ion Exchange Equilibrium. I. The Effect of Alcohols on the Equilibrium of Alkaline Ion Exchange on Sulfo Resins. 36
G. A. Martinyuk and A. I. Shlygin. On the Mechanism of Electroreduction of Nitrobenzene and of Some of Its Derivatives 36
S. V. Gorbachev and N. I. Gusev. The Application of the Dual Electrode Method to Differentiate between Concentration and Chemical Polarization . 37
V. A. Pal'm. A Study of the Acidity of Chlorosulfonic Acid. II. The Temperature Dependence of the System H_2SO_4-HSO_3Cl 38
M. Kh. Glusman. Reactions with the Participation of Solids. X. A Method of Plotting Diagrams of State for Binary Organic Systems Capable of Consecutive Reactions on Fusion 38
Yu. N. Sheinker, I. Ya. Postovskiĭ. The Tautomerism of Some Heterocyclic Derivatives. VI. Spectroscopic Data on the Structure of 9-(*p*-Oxyphenyl)- and 9-(*p*-Oxystiryl) acridine 39
V. V. Alexandrov and N. A. Izmailov. The Thermodynamic Properties of Electrolytes in Non-Aqueous Solutions. V. An Investigation into the Thermodynamic Properties of Hydrogen Chloride in Alcohol-Water Mixtures 40
E. A. Efimov and I. G. Erusalimchik. A Kinetic Study of the Anodic Dissolution of Germanium 41
G. A. Bogdanovskiĭ and A. I. Shlygin. On the Mechanism of the Electrooxidation of Sulfur Dioxide on Platinum 4
An N. Nesmeyanov and I. A. Il'icheva. Measurement of the Saturated Vapor Pressure of Zinc and Cadmium 4
R. I. Milyutinskaya, Kh. S. Bagdasaryan and Yu. Kopitovskiĭ. Studies on the Mechanism of Radical Reactions. V. 4
N. K Baramboim. The Kinetics of the Mechanical Destruction of High Polymers. 4
B. V. Deryagin and I. I. Abrikosova. Direct Measurement of the Molecular Attraction of Solids 4
Ya. M. Varshavskiĭ and S. E. Vaisberg. On the Limits of Applicability of the First Order Kinetic Equation for Isotopic Exchange 4

Experimental Methods and Techniques

M. I. Voskoboinikov, A. P. Kubantsev and V. A. Prokhorov. A Calorimetric Arrangement for Measuring Heat Processes of Prolonged Duration 4
V. I. Lygin, Chen'-Ven-khan. The Technique of Preparation of Carbon Replicas for the Electron Microscopic Examination of the Structure of Minute Objects 4

Discussion

P. I. Bel'kevich. On the Paper by M.M. Pavluchenko "The Kinetics of Decomposition of Explosives" 4

Letters to the Editor

O. M. Poltorak and G. P. Panasyuk. On the Sintering of Catalysts. 4
A. I. Levin. The Nature of Retardation of Cathodic Processes in Complex Electrolytes 4
B. F. Markov. The Temperature Dependence of the Electromotive Force of Chemical Cells with Molten Salts 4

Т-02621 Подписано к печати 4/III-1958 г. Печ. л. 23,29+1 вкл. Уч.-изд. л. 25,5
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 8 1/2 Зак. 2388 Тираж 3575 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Контора «Академкнига»

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

Менделеев Д. И. **Научный архив. Том I.** Периодический закон. 1953. 866 стр., 9 вкл. Ц. 42 р. 40 к. в переплете.

Менделеев Д. И. **Работы по сельскому хозяйству и лесоводству.** Под ред. и с предисловием академика С. И. Вольфковича и Ф. С. Соболева. 1954. 620 стр. с илл. Ц. 23 р. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том IX.** (Пороха). 1949. 313 стр. 1 вкл. Ц. 16 р. 80 к. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том XVI.** (Сельское хозяйство и переработка сельскохозяйственных продуктов: удобрения, агротехника, мелиорация, животноводство, молочное дело и сыроварение, виноделие и винокурение). 1951. 480 стр. с илл., 4 вкл. Ц. 20 р. 60 к. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том XVII.** (Технология). 1952. 858 стр. с илл. Ц. 36 р. 40 к. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том XVIII.** (Экономические работы. I). 1950. 645 стр. Ц. 29 р. 20 к. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том XIX.** (Экономические работы. II). 1950. 955 стр. Ц. 43 р. 20 к. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том XX.** (Экономические работы. III). 1950. 591 стр., 2 вкл. Ц. 27 р. 60 к. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том XXI.** (Экономические работы. IV). 1952. 626 стр., 3 вкл. Ц. 26 р. 80 к. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том XXII.** (Метрологические работы). 1950. 866 стр., 2 вкл. Ц. 36 р. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том XXIII.** (Народное просвещение и высшее образование). 1952. 385 стр. Ц. 14 р. 20 к. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том XXIV.** (Статьи и материалы по общим вопросам). 1954. 462 стр. с илл. Приложение: указатель содержания I—XXV томов Собрания сочинений Д. И. Менделеева (вкладка). Ц. 28 р. 35 к. в переплете.

Менделеев Д. И. **Сочинения. Том XXV.** (Дополнительные материалы). 1952. 803 стр., 1 вкл. Ц. 31 р. 85 к. в переплете.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»:
Москва, ул. Горького, 6; Ленинград, Литейный проспект, 57; Свердловск, ул. Белинского, 71-в; Киев, ул. Ленина, 42; Харьков, Горяиновский пер., 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкент, ул. К. Маркса, 29; Баку, ул. Джапаридзе, 13.

Иногородним заказчикам книги высылаются по почте наложенным платежом. Заказы направлять в контору «Академкнига» Москва ул. Куйбышева, 8, а также в ближайший из указанных магазинов.